

SÉRIE A, N° 232

N° D'ORDRE :

256

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

M. J. MEYBECK

Ingénieur-Chimiste de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

1^{re} THÈSE. — LES N-CHLOROSULFONYL-AMIDES ET N-CHLOROSULFONYL-SULFONAMIDES. CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU CHLORURE DE SULFURYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 MAI 1932 devant la Commission d'examen

MM. G. BLAISE *Président.*

P. AUGER } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS.... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932

SÉRIE A, N^o 232

N^o D'ORDRE :

256

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

M. J. MEYBECK

Ingénieur-Chimiste de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

1^{re} THÈSE. — LES N-CHLOROSULFONYL-AMIDES ET N-CHLOROSULFONYL-SULFONAMIDES. CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU CHLORURE DE SULFURYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1932 devant la Commission d'examen

MM. G. BLAISE *Président.*

P. AUGER } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS.... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH. A. LEDUC.
E. HEROUARD.
EMILE PICARD.

<i>Professeurs</i>	E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	F. WALLERANT...	Minéralogie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	G. URBAIN.....	Chimie générale.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
	A. COTTON.....	Physique générale.
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY...	Physique.
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
	CHARLES PEREZ...	Zoologie.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD..	Botanique.
	LÉON BERTRAND..	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
	V. AUGER.....	Chimie appliquée.
	P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
	O. DUBOSCO.....	Biologie maritime.
	EUGÈNE BLOCH...	Physique théorique et phys. céleste.
	A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.	
HENRI VILLAT...	Mécanique des fluides et applications.	
CH. JACOB.....	Géologie.	
P. PASCAL.....	Chimie minérale.	
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.	
E. ESCLANGON...	Astronomie.	
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.	
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	
L. BLARINGHEM..	Botanique.	
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).	
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.	
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).	



E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.)	M. FRÉCHET.....	Calcul des probababilité
A. GUILLET.....	Physique.		et phys. mathém.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
A. MICHEL-LEVY..	Pétrographie.	BEGHIN.....	Méc. théor. des fluides.
A. DEREIMS.....	Géologie.	FOCH.....	Méc. expér. des fluides.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	De BROGLIE.....	Théories physiques.
ROBERT-LEVY.....	Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	PRENANT.....	Zoologie.
G. BRUHAT.....	Physique.	P. JOB.....	Chimie générale.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.).	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.		

Secrétaire..... A. PACAUD

A MES CHERS PARENTS

Le présent travail a été effectué à l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse au cours des années 1929-1930-1931.

Que mon Maître, Monsieur Battegay, directeur de l'école, veuille trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance, pour la bienveillance et la compétence avec lesquelles il m'a guidé dans mes recherches.

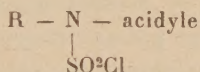
Qu'il me soit également permis d'exprimer toute ma gratitude à mes anciens professeurs; dont l'enseignement a grandement facilité ma tâche.

LES N-CHLOROSULFONYL-AMIDES ET N-CHLOROSULFONYL-SULFONAMIDES. CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU CHLORURE DE SULFURYLE

Par M. J. MEYBECK.

INTRODUCTION

Nous appelons N-chlorosulfonyl-amides ou N-chlorosulfonyl-sulfonamides, les amides ou les sulfonamides, caractérisées par la présence d'un radical chlorosulfonyle $\text{Cl}.\text{SO}^2$ fixé sur l'atome d'azote et répondant à la formule :



R pouvant être un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ou aryle. Nous entendons par acidyle, à la fois des restes d'acides carboxyliques et ceux d'autres acides, les acides sulfoniques par exemple.

Ce genre de composés est inédit. Les dérivés, dans lesquels R est un radical aryle, font l'objet du présent travail. Ils s'obtiennent, à des températures voisines de 0° , par action du chlorure de sulfuryle sur les métal-arylamides ou sur les métal-sulfonarylamides, les dérivés sodés par exemple.

Nous avons été amenés à cette synthèse en étudiant l'allure

réactionnelle du chlorure de sulfuryle qui peut se comporter théoriquement :

1^o comme agent chlorurant ;

2^o comme chlorure d'acide sulfurique ;

3^o comme anhydride mixte des acides sulfureux, chlorhydrique et hypochloreux.

En appliquant directement le chlorure de sulfuryle sur les arylamides ou sur les sulfonylamides, sans ménagements particuliers, la seule réaction qui puisse être réalisée est celle qui conduit à l'obtention de dérivés chlorés dans le noyau aryle. Nos propres expériences qui permettent d'établir cette conclusion ont porté sur toute une série d'arylamides et de sulfonylamides différentes et viennent corroborer les résultats sommaires obtenus déjà à ce sujet par L. Wenghöffer ⁽¹⁾, plus récemment par A. Wohl ⁽²⁾ et enfin par R. Schuloff, R. Pollak et E. Riesz ⁽³⁾. Ces expériences seront décrites à la suite de notre étude principale sur les N-chlorosulfonylamides et sur les N-chlorosulfonyl-sulfonamides, étude au cours de laquelle nous avons précisément réussi à orienter l'allure réactionnelle du chlorure de sulfuryle à titre de chlorure d'acide ; nous n'avons, par contre, jamais réussi à mettre la troisième éventualité en évidence.

Nous avons divisé le présent travail sur les dérivés N-chlorosulfonylés en un premier chapitre, où nous généralisons la réaction en préparant un certain nombre de composés différents. Nous examinons ensuite les propriétés caractéristiques de ces derniers, en essayant notamment d'établir la mobilité de l'atome de chlore dans le groupe chlorosulfonyle : — SO²Cl, de même que la solidité de la liaison de ce dernier groupe avec l'atome d'azote des amides et des sulfonamides. Cette étude nous a conduit à traiter séparément, dans le deuxième chapitre, les N-chlorosulfonyl-

⁽¹⁾ L. WENGHÖFFER, *J. pr. Chem.* (2), 16, 448 (1877).

⁽²⁾ A. WOHL et E. KOCH, *B.*, 43, 3295 (1910).

⁽³⁾ R. SCHULOFF, R. POLLAK et E. RIEZ, *B.*, 62, 1846-1855 (1929).

sulfonamides, le troisième chapitre étant réservé aux N-chlorosulfonyl-amides.

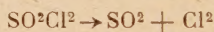
Un avant-dernier chapitre est consacré à la réaction des N-chlorosulfonyl-amides avec l'ammoniac, les amines primaires et secondaires, réaction générale nouvelle, qui permet d'aboutir nettement aux aryl-aminosulfonamides : $\text{Ar} - \text{NH} - \text{SO}^2 - \text{NH} - \text{R}$ et $\text{Ar} - \text{NH} - \text{SO}^2 - \text{NH}^2$, produits difficilement accessibles par d'autres voies.

Dans le cinquième et dernier chapitre nous étudions les dérivés chlorés des amides et des sulfonamides mentionnés plus haut.

PARTIE THÉORIQUE

Dans une communication récente ⁽¹⁾, MM. Battegay et Denivelle ont rappelé et mis en lumière les différents modes d'action du chlorure de sulfuryle. Celui-ci peut réagir en effet théoriquement :

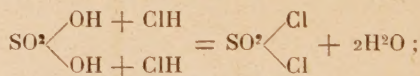
1^o comme agent chlorurant, c'est-à-dire comme produit d'association du chlore et du gaz sulfureux, scindé en ses éléments :



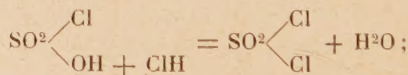
par la chaleur, ou à froid, en présence soit de catalyseurs, soit de molécules organiques suffisamment actives pour provoquer cette dissociation ;

2^o comme chlorure d'acide ;

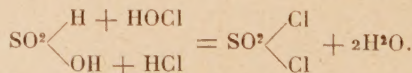
a) dichlorure de l'acide sulfurique :



b) chlorure de l'acide chlorosulfonique :



3^o comme anhydride mixte des acides sulfureux, hypochloreux et chlorhydrique :



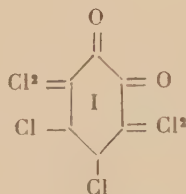
Cette dernière éventualité peut surprendre à première vue par la coexistence des acides sulfureux et hypochloreux dans

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.* (4), 45, p. 691 (1929) ; *Bull. Soc. chim.* (4), 47, p. 606 (1930) ; *Thèse L. DENIVELLE*, Strasbourg, 1929.

une même molécule. Elle paraît trouver cependant une première confirmation par les travaux ⁽¹⁾ d'Eller et Klemm et, plus récemment, par ceux d'Eller et de Lorenz ⁽²⁾ sur la chloruration des aminophénols par le chlorure de sulfuryle. Ces auteurs obtiennent en effet des dérivés d'oxydation chlorés :

pour le dérivé ortho :

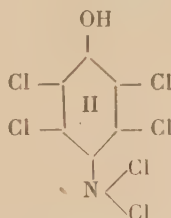
l'hexachlorocyclohexène 1-dione 4-5 (I)



pour le dérivé para :

la dichloramine

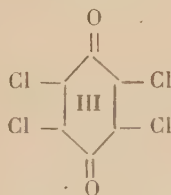
(II)



et finalement :

le chloranile

(III)



La formation de ces dérivés d'oxydation s'interprète en admettant précisément l'intervention conjuguée de l'anhydride sulfureux et de l'acide hypochloreux ; ce dernier sous forme d'hypochlorite de sodium ⁽³⁾ ou de chlorure de

⁽¹⁾ W. ELLER et D. KLEMM, *B.*, 55, 217-224 (1922).

⁽²⁾ W. ELLER et V. LORRENZ, *B.*, 58, 494 (1925).

⁽³⁾ R. WILLSTÄTTER, E. MAYER, *B.*, 37, 1499 (1904).

chaux ⁽¹⁾ conduit effectivement comme le chlorure de sulfuryle à l'hexachloreycyclohexène (1) dione (3-6) et au chloranile. Il convient toutefois de relater, ainsi que Zincke et Fuchs ⁽²⁾ puis Zincke et Küster ⁽³⁾ l'ont mis en évidence, que le chlore seul introduit dans une suspension des chlorhydrates d'aminophénol dans l'acide acétique glacial permet d'obtenir également ces dérivés d'oxydation.

Remarquons à cet endroit, qu'au cours de nos travaux sur les amides et les sulfonamides, nous n'avons jamais observé la formation de quantités décelables de chloramines. Ces dernières: N-chlorformanilide ⁽⁴⁾, N-chloracétanilide ⁽⁵⁾, N-chlorbenzanilide ⁽⁶⁾, N-chlor-p-toluène sulfonanilide ⁽⁷⁾ s'obtiennent cependant très facilement, et avant les dérivés chlorés dans le noyau, en traitant les amides correspondantes par une solution d'hypochlorite de calcium en présence de bicarbonate de potassium.

Pour concilier ces différents résultats nous devons admettre que l'action oxydante du chlorure de sulfuryle peut être attribuée, soit au chlore, soit à l'acide hypochloreux; toutefois cette dernière hypothèse de MM. Battegay et Denivelle, bien que très séduisante, demande, comme le suggèrent ces auteurs, à être étayée par d'autres faits expérimentaux.

L'action oxydante du chlorure de sulfuryle peut être observée dans un grand nombre de réactions. Au cours de notre étude, nous avons obtenu très souvent des produits résineux, colorés, non identifiés, et dont nous croyons devoir attribuer la formation à une réaction d'oxydation. Cette action oxy-

⁽¹⁾ R. SCHMITT et P. BENNEWITZ, *J. pr. chem.*, (2) 8, 2 (1875); A. HIRSCH, *B.*, 13, 1903 (1880); R. SCHMITT, *J. pr. Chem.*, (2), 23, 435 (Année); J. FOGH, *B.*, 21 887 (1888).

⁽²⁾ TH. ZINCKE et O. FUCHS, *Ann. der Chem.*, 267, 16 (1892).

⁽³⁾ TH. ZINCKE et FR. KÜSTER, *B.*, 21, 2719 (1888).

⁽⁴⁾ F. D. CHATTAWAY et K. J. P. ORTON, *J. Chem. Soc.*, 75, 1049 (1899).

⁽⁵⁾ F. D. CHATTAWAY et K. J. P. ORTON, *J. Chem. Soc.*, 75, 1050 (1899).

⁽⁶⁾ F. D. CHATTAWAY et K. J. P. ORTON, *J. Chem. Soc.*, 75, 1053 (1899).

⁽⁷⁾ F. D. CHATTAWAY, *J. Chem. Soc.*, 85, 1186 (1904).

dante est en tout cas infiniment moins accusée que les deux autres allures réactionnelles du chlorure de sulfuryle mentionnées précédemment et que nous allons développer à présent en commençant par l'action chlorurante.

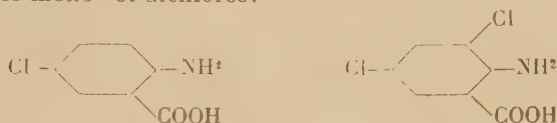
Action chlorurante du chlorure de sulfuryle.

Pratiquement, le chlorure de sulfuryle agit en général comme agent chlorurant suivant le schéma :



Il est facilement maniable et à cet égard peut trouver et trouve dans l'industrie, malgré son prix de revient assez élevé, des applications de plus en plus nombreuses.

Le chlorure de sulfuryle transforme le toluène ⁽¹⁾ en chlorure de benzyle, l'aniline ⁽²⁾ en p-chloraniline, dichloraniline (2-4) et trichloraniline (2-4-6), l'acide anthranilique ⁽³⁾ en dérivés mono- et dichlorés :



le phénol et le méta crésol ⁽⁴⁾ respectivement en p-chlorophénol et en p-chlormétacrésol, l'anisol ⁽⁵⁾ en 2-4-6 trichloranisol.

⁽¹⁾ A. TÖHL et O. EBERHARD, *B.*, 26, 2941 (1893).

⁽²⁾ L. WENGHÖFFER, *J. pr. Chem.* (2), 16, 448 (1877); W. ELLER et D. KLEMM, *B.*, 55, 217-224 (1922).

Nota. — En fait, l'action du chlorure de sulfuryle sur l'aniline est beaucoup plus complexe et ne conduit pas exclusivement à des dérivés chlorés. Ainsi à basse température (A. WOHL, *B.*, 43, 3295) en opérant avec un excès d'aniline, on peut orienter l'activité du chlorure de sulfuryle à titre de chlorure d'acide, en préparant la sulfanilide $(C_6H_5 - NH)^2 = SO_2$. Mais de plus, la facilité avec laquelle l'aniline est oxydée la rend particulièrement vulnérable à l'égard du chlorure de sulfuryle qui mène, à côté des chloranilides ou de la sulfanilide, à des dérivés d'oxydation, l'azobenzène par exemple.

⁽³⁾ W. ELLER et D. KLEMM, *B.*, 55, 217-224 (1922).

⁽⁴⁾ PERATONER, CONDORELLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 24, (i) 238 (1894); T. H. DURRANS, *J. Chem. Soc.*, 121, 44 (1922).

⁽⁵⁾ T. H. DURRANS, *J. Chem. Soc.*, 123, 1424 (1923).

Le chlorure de sulfuryle apparaît même dans certaines conditions comme un chlorurant extrêmement énergique, vis-à-vis des nitrobenzènes ⁽¹⁾ en tube scellé par exemple. Par chauffage du trinitrobenzène en tube scellé à 200°, il y a élimination des groupes nitro et formation quantitative d'hexachlorobenzène.

Dans l'industrie on fait notamment usage du chlorure de sulfuryle pour la fabrication de l'acide monochloracétique ⁽²⁾, de dérivés anthraquinoniques les plus variés ⁽³⁾ : méthyl-, amino- et oxy-anthraquinones que l'on chlorure sous pression ordinaire en milieu de nitrobenzène ou de tétrachlorure de carbone ; enfin, le chlorure de sulfuryle a été proposé pour halogéner des colorants indigoïdes ⁽⁴⁾ et, récemment, pour préparer les chlornaphtoquinone-oximes ⁽⁵⁾.

Pour en revenir aux arylamides et aux sulfonarylamides, le chlorure de sulfuryle exerce là-encore de préférence son action chlorurante. Celle-ci, d'ailleurs, est quelque peu différente suivant les dérivés engagés, aussi étudierons-nous séparément les sulfonarylamides qui semblent présenter à l'égard du chlorure de sulfuryle une réactivité plus atténuée et plus irrégulière.

A cet égard, il y a parfaite concordance avec les observations faites par R. Schuloff, R. Pollak et E. Riesz ⁽⁶⁾ qui, étudiant l'action du chlore en milieu étheré sur différentes amides et sulfonamides sont arrivés aux conclusions suivantes : plus l'acide employé pour l'acylation est puissant, plus en général l'halogénéation devient difficile. Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont réalisé la monochloruration de la p-toluènesulfonyl- β -naphtylamide au moyen du chlorure

⁽¹⁾ Thèse L. DENIVELLE, Strasbourg (1929).

⁽²⁾ A. WOHL, *D. R. P.*, 146 796 (1908).

⁽³⁾ Méthyl- BASF, 216 715 (1910) ; Amino- BASF, 158. 951 (1908) ; BASF, 199.758 (1909) ; oxy- F. ULLMANN et A. CONZETTI, *B.*, 53, 829 (1920).

⁽⁴⁾ BASF, *D. R. P.*, 157 449 (1905), 449 158 (1908) ; MLB, *D. R. P.*, 168.683 (1907) ; By, *D. R. P.*, 245.794 (1913).

⁽⁵⁾ M. CH. MARSHALK, *Bull. Soc. Chim.* (4), 43, 1365 (1928).

⁽⁶⁾ *B.*, 62, 1846-1855 (1929).

de sulfuryle qui s'est révélé, là encore, un agent de chloruration particulièrement maniable, puisque le chlore dans les mêmes conditions mène à des dérivés polychlorés.

L'action du chlorure de sulfuryle sur les acylamines n'avait fait jusqu'alors ⁽¹⁾ l'objet que de rares investigations : Reitzenstein et André ⁽²⁾ essayant de condenser la β -acétnaphtalide au moyen du chlorure de sulfuryle pour préparer les dérivés de naphtazine ont obtenu l' α -chlor- β -acétnaphtalide. En 1877, Wenghöffer et Ludwig ⁽³⁾ réalisent une mono et une dichloruration de l'acétanilide en employant le chlorure de sulfuryle.

Plus récemment, Wohl ⁽⁴⁾, dans un travail sur la formation de la sulfanilide à partir de l'aniline et du chlorure de sulfuryle signale, sans plus de détails, que contrairement à l'aniline et à la p-toluidine qui conduisent aux sulfanilides correspondantes, l'acétanilide, la nitraniline, le chlorhydrate d'aniline sont exclusivement chlorés. Nos propres expériences qui ont porté sur la formanilide, l'acétanilide, la benzanilide et les p-toluène-sulfonanilides viennent confirmer ces résultats. Ces dérivés sont respectivement mono et dichlorés, exception faite pour la benzanilide et les p-toluène-sulfonanilides qui n'ont pu être que monochlorées.

Nous avons étudié plus systématiquement l'acétanilide dans le but de mettre en évidence l'influence des trois facteurs : température, nature du solvant, quantités de chlorure de sulfuryle engagées dans la réaction, sur le processus de chloruration.

Remarquons de suite que la qualité du solvant ne modifie pas la nature du produit de réaction obtenu ; aux mêmes températures, pour des concentrations moléculaires de chlorure de sulfuryle identiques, l'acétanilide fournit les

⁽¹⁾ *B.*, 62, 1846-1855 (1929).

⁽²⁾ *J. pr. Chem.* (2) 87, 101 (1913).

⁽³⁾ *B.*, 43, 3.295 (1910).

⁽⁴⁾ L. WENGHÖFFER et LUDWIG, *J. pr. Chem.* (2) 16, 448 (1877).

mêmes dérivés chlorés avec des rendements comparables, qu'elle soit dissoute dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ou encore l'acide acétique glacial.

Le facteur température, comme il était facile de le prévoir, a une grande influence sur la dissociation du chlorure de sulfuryle et partant sur le processus de chloruration.

A des températures comprises entre -10° et 0° , la réaction de chloruration, lente et incomplète, conduit à la p-chloracétanilide; les rendements en produits chlorés sont mauvais et l'o-chloracétanilide éventuellement formée n'a pu être identifiée.

A 20° la réaction, bien qu'incomplète est beaucoup plus nette. C'est ainsi qu'on peut noter, en opérant dans un thermostat, une légère élévation de température au moment de l'addition du chlorure de sulfuryle; au bout de deux heures, on peut séparer dans le produit brut précipité au sein du solvant employé, chloroforme ou tétrachlorure de carbone, de la p-chloracétanilide, un peu d'o-chloracétanilide, d'ailleurs assez impure, à côté de quantités encore notables d'acétanilide inaltérée.

A $60-70^{\circ}$, le chlorure de sulfuryle affecte davantage la molécule de l'acétanilide en donnant un produit dichloré: la 2-4 dichloracétanilide. A cette température, la formation du dérivé dichloré prime celle du composé monochloré qui n'a pu être isolé.

Dans toutes les réactions de chloruration, à température ordinaire ou à $60-70^{\circ}$, la mise en œuvre d'un excès de chlorure de sulfuryle améliore nettement les rendements en produits chlorés. A température ordinaire, en engageant seulement une molécule de chlorure de sulfuryle pour une molécule d'acétanilide, on récupère en milieu de tétrachlorure de carbone 18,8 o/o d'acétanilide inaltérée, proportion qui tombe à 4,5 o/o en employant deux molécules de chlorure de sulfuryle pour une molécule d'acétanilide. De même à $60-70^{\circ}$ pour avoir des rendements de 80 o/o en 2-4 dichlor-

acétanilide, on ne doit pas ajouter moins de quatre molécules de chlorure de sulfuryle pour une molécule d'acétanilide.

Ces différents résultats, et d'une manière générale, l'action chlorurante du chlorure de sulfuryle, semblent s'interpréter aisément en admettant (comme nous l'avons déjà signalé au début de ce chapitre) que ce dernier se comporte alors comme un produit d'association du chlore et du gaz sulfureux.



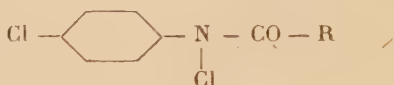
L'équilibre apparent entre les phases I et II est déplacé dans le sens de la dissociation du chlorure de sulfuryle par une élévation de température ou, à froid, lorsque le chlore libéré est capté par la molécule organique engagée dans la réaction. A quelque température qu'on effectue la chloruration, celle-ci sera plus complète si on opère avec un excès de chlorure de sulfuryle puisqu'on augmente par le fait même la quantité du chlore libéré. C'est ce qui paraît se dégager des résultats de nos essais sur l'acétanilide, sur les arylamides et sur les sulfonarylamides en général.

En considérant la chloruration des arylamides par des voies autres que celles utilisant le chlorure de sulfuryle, il convient de retenir parmi les travaux effectués à ce sujet ⁽¹⁾ les recherches de Chattaway et Orton ⁽²⁾. Ces auteurs ont étudié systématiquement l'action chlorurante de la poudre à blanchir « bleaching powder » (hypochlorite de calcium) sur les acylamines.

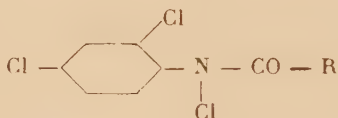
(1) MILLS, *Proc. Roy. Soc.*, 10, 589 (1830); *Ann. der Chem.*, 176, 352 (1875); O. N. WITT, *B.*, 3, 1226 (1875); CASTORO, *Gazz. Chim. Ital.*, 28 (ii), 313 (1898); K. J. P. ORTON et H. KING, *J. Chem., Soc.*, 99, 1369, (1911); K. J. P. ORTON et H. KING, *J. Chem., Soc.*, 99, 1377 (1911); A. LEULIER, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 35, 1325 (1925); ORTON et BRADFELD, *J. Chem. Soc.*, p. 986 (1927); ORTON, SOPER, WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, p. 998 (1928).

(2) F. D. CHATTAWAY et K. J. P. ORTON, *J. Chem. Soc.*, 75, 1051 (1899).

A basse température, en opérant en présence de bicarbonate de potassium, la formanilide, l'acétanilide, la benzanilide conduisent aux chloramines ; par action d'une quantité double d'hypochlorite on obtient à la même température une chloramine monochlorée dans le noyau en para :



à température plus élevée, en milieu d'acide acétique glacial, avec un excès d'hypochlorite, une chloramine dichlorée dans le noyau



Mentionnons d'autre part, dès maintenant, la réactivité atténuée de la benzanilide qui se manifeste à l'égard de l'acide hypochloreux comme, d'ailleurs, vis-à-vis du chlorure de sulfuryle ainsi que nous le verrons plus loin.

Par exemple, la chloruration menant à l'*N*-chlorformanilide et à l'*N*-chloracétanilide est complète au bout de trois heures, alors qu'elle demande trois jours dans le cas de la benzanilide ⁽¹⁾. De plus on ne peut préparer l'*N*-chlor-*p*-chlorbenzanilide, la *p*-chlorbenzanilide n'entrant pas en réaction à température ordinaire avec l'acide hypochloreux, contrairement à la *p*-chlorformanilide et à la *p*-chloracétanilide qui permettent d'obtenir les chloramines correspondantes.

Les *N*-chloracylamines se transposent très facilement sous l'action de la chaleur en dérivés *p*- et *o*-chlorés dans le noyau.

⁽¹⁾ F. D. CHATTAWAY et K. J. P. ORTON, *J. Chem. Soc.*, 79, 277 (1901).

Chattaway et Orton ⁽¹⁾ puis, d'une manière plus précise, Jones et Orton ⁽²⁾ ont montré que cette transposition fournit : 50,8 o/o de dérivé para ; 44,0 o/o de dérivé ortho, 1,2 o/o de dérivé dichloré. Ces différents résultats sont à rapprocher de ceux obtenus avec le chlorure de sulfuryle ; celui-ci n'a jamais conduit à la formation de chloramines mais exclusivement, à quelque température qu'on opère, à des dérivés chlorés dans le noyau.

A des températures voisines de 0°, la formanilide et l'acétanilide mènent au composé p-chloré correspondant (dans ces conditions le dérivé ortho éventuellement formé n'a pu être isolé).

A température ordinaire (20°), la formanilide, l'acétanilide donnent respectivement la chlorformanilide (p- et o-) et la chloracétanilide (p- et o-). A cette température nous avons essayé de préciser pour l'acétanilide les quantités de dérivés p- et o- formés dans la réaction. En opérant avec deux molécules de chlorure de sulfuryle pour une molécule d'acétanilide, nous avons obtenu, comme nous le démontrerons dans la partie expérimentale, en milieu de tétrachlorure de carbone : 84 o/o de p-chloracétanilide, 6 o/o d'o-chloracétanilide, 4,5 o/o d'acétanilide ; en milieu de chloroforme : 80,5 o/o de p-chloracétanilide, 13,5 o/o d'o-chloracétanilide, 3 o/o d'acétanilide.

On sépare facilement la p-chloracétanilide du dérivé o- ainsi que de l'acétanilide inaltérée. L'o-chloracétanilide par contre, n'a pu être obtenue à l'état de pureté complète en opérant, soit en milieu de tétrachlorure de carbone, soit en milieu de chloroforme. Elle est en effet toujours accompagnée d'un peu d'acétanilide et surtout de produits résineux dont il est très difficile de la séparer en raison de sa grande

⁽¹⁾ F. D. CHATTAWAY et K. J. P. ORTON, *J. Chem. Soc.*, 77, 797 (1900).

⁽²⁾ W. J. JONES et K. J. P. ORTON, *J. Chem. Soc.*, 95, 1056 (1909).

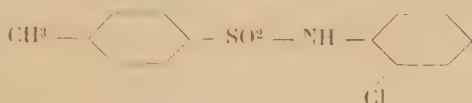
solubilité dans la plupart des solvants. Ceci explique la différence qu'on observe entre les rendements en dérivé ortho suivant le solvant employé, rendements qui ne sont donc qu'approximatifs. Un fait pourtant est certain, dans le cas de la chloruration par le chlorure de sulfuryle, les proportions des deux isomères para et ortho sont bien différentes de celles mentionnées par Jones et Orton, puisque, au cours de nos essais, l'isomère para se forme de façon prédominante.

A 60-70°, la formanilide et l'acétanilide donnent les dérivés dichlorés correspondants.

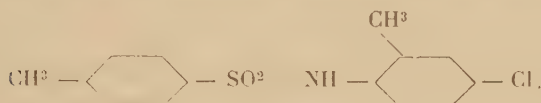
De même qu'à l'égard de l'acide hypochloreux, la benzanilide présente, vis-à-vis du chlorure de sulfuryle, une réactivité beaucoup moindre que les arylamides précitées. A 20°, la benzanilide n'entre pour ainsi dire pas en conflit avec le chlorure de sulfuryle (après six heures le point de fusion de la benzanilide n'est abaissé que de quelques degrés). A 35°, l'halogénéation commence, nous isolons de petites quantités des isomères monochlorés para et ortho et il faut pousser la température à 70° pour avoir une monochloruration à peu près complète; enfin, différence essentielle avec la formanilide et l'acétanilide, une dichloruration n'a pu être réalisée, même en effectuant l'action du chlorure de sulfuryle en grand excès sur la benzanilide sans solvant.

Nous avons fait des observations semblables en effectuant la chloruration des sulfonarylamides qui se sont comportées à peu de chose près, comme la benzanilide. La p-toluène-sulfonanilide et la p-toluène sulfon-o-toluidide que nous avons étudiées plus spécialement, ne sont affectées à froid que très lentement par le chlorure de sulfuryle. Après 30 heures, l'anilide conduit à de petites quantités de dérivé monochloré en o'-; la chloruration de l'o-toluidide semble être toutefois un peu plus rapide, c'est ainsi qu'une solution saturée dans le tétrachlorure de carbone, agitée à la température de la chambre avec un excès de chlorure de sulfuryle, laisse déposer au bout de 24 heures, des cristaux identifiés

avec la p'-chlor-p-toluène sulfon-o-toluidide. A 70°, l'anilide mène avec de mauvais rendements au dérivé o'-chloré

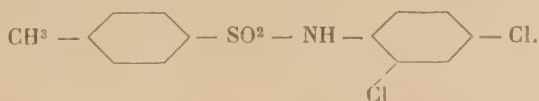


à côté de produits résineux dont nous n'avons pu réussir à extraire le dérivé p'-chloré éventuellement formé; à cette même température, l'o-toluidide fournit avec des rendements sensiblement supérieurs le composé monochloré correspondant :



Les anilides chlorées ont été préparées pour la première fois par Chattaway ⁽¹⁾ en condensant le chlorure de l'acide p-toluène sulfonique avec les chloranilines, ou par action de l'acide hypochloreux sur la p-toluène sulfonanilide.

Comme pour les arylamides précédemment étudiées, il y a tout d'abord formation de la chloramine qui, par transposition, conduit d'une façon prédominante au composé o'-chloré dans le noyau à côté d'un peu d'isomère p'- ⁽²⁾. Par chloruration poussée de l'anilide au moyen de l'acide hypochloreux, Chattaway a isolé le dérivé 2'-4' dichloré :



La difficulté avec laquelle les sulfonarylamides réagissent avec le chlorure de sulfuryle, peut surprendre à première vue si on considère leurs propriétés : solubilité dans les alcalis,

⁽¹⁾ F. D. CHATTAWAY, *J. Chem. Soc.*, 85, 1184 (1904).

⁽²⁾ J. B. COHEN, *J. Chem. Soc.*, 85, 373 (1904).

copulation avec les sels de diazonium ⁽¹⁾, propriétés qui permettent de voir une certaine analogie entre les groupements —NHSO²-C⁶H⁷ et —OH. Ces sulfonarylamides devraient donc se comporter vis-à-vis de l'halogénéation comme des phénols. On observe cependant une différence, les phénols donnent facilement avec le chlore et le brome, même à froid, les trichloro- et tribromo-phénols, alors qu'on ne peut dépasser l'introduction de deux atomes de brome ⁽²⁾ dans le cas de l'anilide. Il est d'autre part relativement difficile d'obtenir le dérivé trichloré de la p-toluidide correspondante, préparé, ainsi que les composés monochlorés des toluidides p'- et o'-, par action du chlore gazeux en milieu d'éther anhydre ⁽³⁾. De plus les phénols ⁽⁴⁾ sont facilement chlorés par le chlorure de sulfuryle qui n'entre en conflit avec les p-toluène sulfonanilides que très lentement. Il faut donc admettre que les p-toluène sulfonanilides présentent des caractères phénoliques, mais en quelque sorte voilés, et une activité de leur molécule bien plus atténuée que celle des phénols vrais.

En résumé, les arylamides ou les sulfonarylamides dissoutes dans des solvants inertes, tétrachlorure de carbone ou chloroforme, conduisent uniquement, par action directe du chlorure de sulfuryle, à des dérivés chlorés; dans le chapitre qui suit, nous montrerons comment on réussit à orienter l'allure réactionnelle du chlorure de sulfuryle à titre de chlorure de l'acide chlorosulfonique, en effectuant la synthèse des N-chlorosulfonyl-amides et des N-chlorosulfonyl-sulfonamides.

⁽¹⁾ O. N. WITT et G. SCHMITT, *B.*, 27, 2370 (1894).

⁽²⁾ M. BATTEGAY et P. BEZANÇON, Action du brome sur les p-toluène sulfonanilides (communication présentée au huitième congrès de Chimie industrielle, 1928).

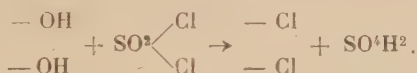
⁽³⁾ R. SCHULOFF, R. POLLAK et E. RIESZ, *B.*, 62, 1846-1855 (1929).

⁽⁴⁾ Voir page 7.

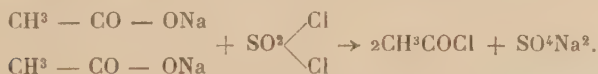
Action du chlorure de sulfuryle comme chlorure d'acide sulfurique et comme chlorure d'acide chlorosulfonique.

Comme MM. Battegay et Denivelle ⁽¹⁾ l'ont exposé, le chlorure de sulfuryle agissant comme dichlorure d'acide est un déshydratant plutôt modéré. du moins à la température ordinaire et cela sans doute, par suite de sa stabilité relativement grande vis-à-vis de l'eau; la benzamide par exemple ⁽²⁾ n'est qu'imparfaitement déshydratée en benzonitrile.

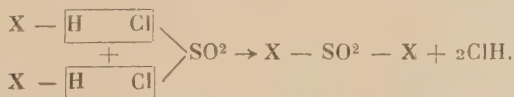
D'autre part, la déshydratation est presque toujours caractérisée à chaud par une chloruration, due à une double décomposition qu'on peut représenter par le schéma :



C'est ainsi que l'acide benzoïque ⁽²⁾ est transformé en chlorure de benzoyle et que l'acétate ⁽³⁾ de sodium en présence d'anhydride acétique conduit au chlorure d'acétyle



Toutes ces réactions portent sur la fonction COOH, dans d'autres cas c'est le groupe — SO² — qui entre dans la molécule soumise à l'action du chlorure de sulfuryle :



Cette réaction se produit à basse température avec les amines ⁽⁴⁾ et les alcools ⁽⁵⁾ :

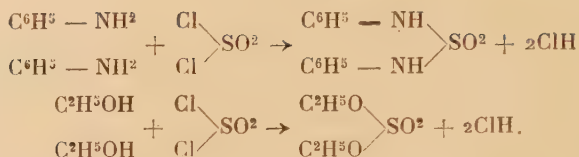
⁽¹⁾ Voir page 4.

⁽²⁾ T. H. DURRANS, *J. Chem. Soc.*, 121, 44 (1922).

⁽³⁾ HAUSLER, MC LANG, *Chem. Trade Journ.*, t. 76, p. 787.

⁽⁴⁾ A. WOHL, *B.*, 43, 3295 (1910), voir Nota page 7.

⁽⁵⁾ BEHREND, *J. pr. Chem.* (2) 15, 28.

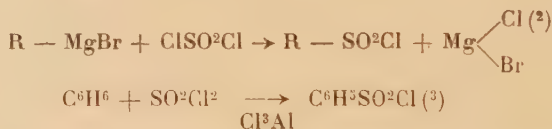


Le chlorure de sulfuryle peut manifester enfin, l'allure réactionnelle correspondant au chlorure de l'acide chlorosulfonique dans des conditions, il est vrai, un peu particulières :

1^o Soit à basse température pour éviter la dissociation du SO^2Cl^2 comme dans la réaction avec l'alcool (1) :



2^o Soit en présence de Cl^3Al ou de composés organomagnésiens qui ne paraissent activer, au début du moins, qu'un des atomes de Cl :



On obtient dans le cas du benzène à côté d'un peu de chlorobenzène, de l'acide benzène-sulfonique et de la diphenylsulfone, dus tous deux à des phénomènes de la réaction de Friedel et Crafts.

3^o Soit d'après la méthode nouvelle qui fait l'objet du présent travail.

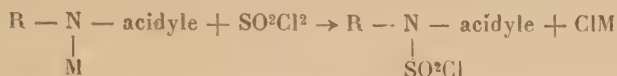
Elle consiste à faire réagir, en milieu anhydre, à des températures inférieures à 0^o, la quantité équimoléculaire de

(1) BEHREND, *J. pr. Chem.*, (2) 15, 28; BUSCHONG, *Am. Chem. Journ.*, 30, 214; WILLCOX, *Am. Chem. Journ.* 32, 450; STEINKOPF, MIEG, HEROLD, *B.*, 53, 1144 (1920).

(2) B. ODDO, *Atti R. Ac. dei Lincei*, Roma (5), 14 (1), 169 (1905); E. CHERBULIEZ, *Helv. Chim. Acta*, 6, 249 (1923).

(3) A. TÖHL et O. EBERHARD, *B.*, 26, 2941 (1893); BÖSEKEN, *Recueil des Travaux Chim.*, Pays-Bas, t. 30, p. 381 (1911).

chlorure de sulfuryle sur la combinaison métallique (M = métal) de l'arylamide ou de la sulfonarylamide.



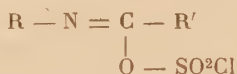
Nous sommes partis en général des dérivés sodés que nous avons préparés en chauffant à reflux sous bonne agitation, l'amide ou la sulfonamide dissoute dans un solvant anhydre (benzène, toluène, éther, suivant le cas), avec du sodium préalablement finement divisé dans du toluène bouillant. Lorsque le sodium a disparu, on refroidit la bouillie de dérivé sodé par un mélange de glace et de sel, puis ajoute goutte à goutte entre -5° et 0° , en agitant énergiquement, le chlorure de sulfuryle dilué par un solvant convenable. Le dérivé N-chlorosulfonylé formé ne réagissant pas à cette température avec la sodium-amide ou la sodium-sulfonamide présente, sans doute est-il indifférent d'ajouter le chlorure de sulfuryle au dérivé sodé ou de faire l'inverse; pour des commodités d'appareillage, la bouillie de composé métallique étant très épaisse, et absorbant facilement l'humidité de l'air, nous avons suivi le premier mode opératoire. La bouillie du composé sodé disparaît au fur et à mesure de l'addition du chlorure de sulfuryle; la liqueur se fluidifie et finalement ne contient plus en suspension, au bout d'une demi-heure à trois quarts d'heure, qu'une gelée transparente de chlorure de sodium.

Très souvent, lors de l'addition du chlorure de sulfuryle la masse de réaction prend une coloration jaune, rose ou même violette suivant les amides ou les sulfonamides engagées. Cette coloration, dont nous n'avons pu jusqu'à présent expliquer la cause, disparaît, lorsqu'on abandonne le mélange à température ordinaire, elle semble d'ailleurs d'autant plus accentuée que la température à laquelle on opère est plus basse.

La réaction terminée, on sépare le chlorure de sodium,

élimine l'excès de solvant par distillation sous vide; on obtient en général des masses résineuses, à odeur camphrée, brunâtres, desquelles on extrait le dérivé N-chlorosulfonylé au moyen de solvants appropriés; les rendements en produit pur se réduisent à 20 ou 30 o/o.

La réaction entre les combinaisons métalliques des amides ou des sulfonamides et le chlorure de sulfuryle n'est sans doute pas une réaction simple, la formation de masses résineuses, les colorations précédemment observées semblent l'indiquer. Nous n'avons pu établir si le mécanisme de réactions passe par une forme énolique intermédiaire



comme la théorie permettrait de le supposer en admettant que la métal-amide ou la métal-sulfonamide soit un énolate.

Par ailleurs, la benzanilide ne forme qu'imparfaitement les combinaisons métalliques qui nous servent de produit de départ pour l'obtention des dérivés N-chlorosulfonylés. Nous n'avons pu obtenir en conséquence par cette voie, que des rendements particulièrement modestes en N-chlorosulfonyl-benzanilide. Nous avons réussi à améliorer sensiblement ces rendements, en substituant aux combinaisons alcalino-métalliques des amides, leurs dérivés organo-magnésiens. Ceux-ci ne semblent avoir été guère étudiés jusqu'à présent. Nous ne les trouvons signalés qu'à propos du dosage, au moyen de l'iodure de méthyl magnésium, de l'hydrogène actif dans certaines molécules organiques. A ce sujet, E. P. Kohler, J. F. Stones, R. C. Fuson ⁽¹⁾ mentionnent que : « l'acétanilide mise en contact avec un excès de réactif donne un dégagement de gaz équivalent à la quantité de réactif consommé, le composé magnésien qui en résulte doit dériver sans doute de la forme énolique ».

⁽¹⁾ *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3181-3188 (1927).

Nous avons pu confirmer cette observation en opérant sur la benzanilide avec du bromure d'éthyl magnésium, par exemple, et en obtenant sans doute le composé correspondant à l'une ou l'autre des deux formules suivantes :



En exposant toutefois ce bromure à l'action du chlorure de sulfuryle, celui-ci agit comme sur tout bromure, en libérant du brome. Le chlorure de sulfuryle exerce dans ces conditions, en partie du moins, une action chlorurante qui, accompagnée de résinification, compromet sérieusement les rendements en N-chlorosulfonyl-benzanilide. En supprimant le bromure et en employant des chlorures organo-magnésiens, on empêche cette action intempestive du chlorure de sulfuryle. Nous avons traité ainsi la benzanilide avec le chlorure de propyl magnésium, qui soumis à l'action du chlorure de sulfuryle, conduit à l'N-chlorosulfonyl-benzanilide, avec un rendement atteignant 50-55 o/o. Il se forme comme produit accessoire, un composé encore non identifié, contenant S, Cl et Mg. Nous nous proposons d'en poursuivre l'étude pour essayer d'éclaircir davantage le mécanisme de la réaction.

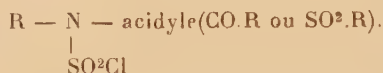
Il convient de rappeler que l'action du chlorure de sulfuryle sur des dérivés alcoyl- ou aryl magnésiens simples, effectuée par Oddo ⁽¹⁾ et par Cherbuliez ⁽²⁾ conduit à des chlorures d'acides sulfoniques.

Les N-chlorosulfonyl-amides et les N-chlorosulfonyl-sulfonamides préparées par l'une ou l'autre des méthodes que nous venons d'exposer, sont des corps magnifiquement cristallisés, stables à température ordinaire, solubles dans les solvants organiques. Les modes de synthèse, l'analyse, et les

(¹) B. ODDO, *Gazz. Chim. Ital.* 35 (11) 136; *Atti R. Ac. dei Lincei Roma* (5), 14 (1), 169 (1905).

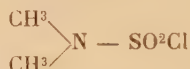
(²) E. CHERBULIEZ, *Helv. Chim. Acta*, 6, 249 (1923).

réactions auxquelles ces composés peuvent donner lieu, nous permettent de leur attribuer la formule de constitution suivante :



Le radical chlorosulfonyle y est fixé sur l'atome d'azote, ce dernier supporte par conséquent un radical acide et un radical de chlorure d'acide ; ces composés n'ont pas encore été préparés jusqu'à présent.

On connaît toutefois en série aliphatique des dérivés semblables, non acidylés, il s'agit des N-chlorosulfonyl-amines préparées en 1883 par Behrend ⁽¹⁾ en faisant réagir le chlorure de sulfuryle sur les chlorhydrates d'amines secondaires. A partir de la diméthylamine cet auteur obtient ce qu'il appelle le chlorure de diméthylamidossulfuryle



composé que nous appelons N-chlorosulfonyl-diméthylamine. Le terme le plus simple de cette série, l'N-chlorosulfonyl-amine ⁽²⁾ : $\text{NH}^2 - \text{SO}^2\text{Cl}$, n'est connu qu'à l'état d'un composé complexe : $\text{NH}^2 - \text{SO}^2\text{Cl}$, PCl^3 obtenu par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide amidosulfonique $\text{NH}^2 - \text{SO}^3\text{H}$.

Les N-chlorosulfonyl-amines aromatiques correspondantes sont encore inconnues jusqu'à présent. Il y a tout lieu de supposer que W. Traube ⁽³⁾, en effectuant la synthèse de la sulfanilide, à partir du sulfamate de potassium traité par le pentachlorure de phosphore, passe intermédiairement par l'N-chlorosulfonyl-aniline ⁽⁴⁾ qui réagit ultérieurement avec l'aniline en donnant la sulfanilide.

⁽¹⁾ R. BEHREND, *Ann. der Chem.*, 222, 117 (1883).

⁽²⁾ F. EPHRAÏM et M. GUREWITSCH, *B.*, 43, 138 (1910).

⁽³⁾ W. TRAUBE, *B.*, 24, 362 (1891).

⁽⁴⁾ L. WENGHOFFER et LUDWIG, *loc. cit.*, p. 2 ; W. ELLER et D. KLFMM, *loc. cit.*, p. 4.

En appliquant la réaction de Behrend aux amines aromatiques, il y a halogénéation et oxydation sans qu'on puisse atteindre les dérivés N-chlorosulfonylés escomptés. L'aniline, amine primaire, conduit aux chloranilines ⁽¹⁾ ou à basse température et dans des conditions spéciales à la sulfanilide ⁽²⁾; parmi les amines secondaires et les amines tertiaires, la diphenylamine ⁽³⁾, respectivement la diméthylaniline ⁽⁴⁾ ont été étudiées, elles mènent toutes deux à des produits chlorés ou oxydés.

L'examen systématique des propriétés des dérivés N-chlorosulfonylés nous a conduit à établir une différence assez nette entre les N-chlorosulfonyl-arylamides et les N-chlorosulfonyl-sulfonarylamides.

Cette distinction cadre avec l'allure réactionnelle assez différente des arylamides et des sulfonarylamides elles-mêmes. Nous rappellerons que les premières sont facilement hydrolysées par les alcalis avec lesquels elles ne forment, le cas échéant, que des sels alcalins instables en milieu aqueux. Les sulfonarylamides sont par contre réfractaires vis-à-vis des lessives caustiques dans lesquelles elles peuvent former des sels alcalins stables.

Les N-chlorosulfonyl-arylamides sont caractérisées en général par la grande mobilité du radical acyle alors que le radical p-toluènesulfonyle est bien plus solidement retenu par l'atome d'azote dans les N-chlorosulfonyl-sulfonarylamides. Ces dernières manifestent en outre leur stabilité par une résistance particulièrement accusée à l'hydrolyse. Cette allure réactionnelle jointe à leur pouvoir oxydant et à l'immobilité

⁽¹⁾ A. WOHL et F. KOCH, *loc. cit.*, p. 2.

⁽²⁾ Il nous paraît utile de signaler les tentatives encore inédites de MM. Battegay et Denivelle qui ont essayé en vain d'obtenir l'N-chlorosulfonyl-aniline par action du chlorure de sulfuryle sur l'aniline sodée, en milieu benzénique à différentes températures. Ces auteurs ont régulièrement observé soit une inertie totale par suite de températures trop basses, soit une formation d'azobenzène, d'acide sulfureux et d'acide chlorhydrique, à température plus élevée.

⁽³⁾ R. BEHREND, *loc. cit.*, p. 21.

⁽⁴⁾ L. WENGHÖFFER et LUDWIG, *loc. cit.*, p. 2.

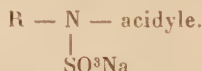
remarquable de l'atome de chlore du groupement chlorosulfonyle peut être mise en parallèle avec les propriétés du chlorure de l'acide trichlorméthane sulfonique ⁽¹⁾ et des chlorures des acides trichloro-et tribromobenzène-sulfoniques ⁽²⁾.

Parmi les dérivés des amides, une place un peu spéciale doit être réservée à la benzanilide qui, moins réactive que ses semblables, pourrait être rangée entre les termes de la première et de la seconde catégorie.

Ceux de la première, les N-chlorosulfonyl-arylamides sont assez rapidement scindés, à l'ébullition, par la soude caustique normale, en amine primaire, en chlorure, en sulfate de sodium et en sel sodique d'acide gras. Les dérivés des sulfonylamides sont tout d'abord moins rapidement affectés par la soude et ne conduisent en fin de compte, mais avec netteté qu'à la sulfonylamide, accompagnée de chlorure et de sulfate de sodium. Cette scission hydrolytique permet d'ailleurs de doser quantitativement le radical chlorosulfonyle.

D'autre part, les arylamides et les arylsulfonamides N-chlorosulfonylés, traités avec de l'eau bouillante seule (additionnée éventuellement de bicarbonate de sodium) ou avec des acides minéraux étendus bouillants, subissent encore le même effet d'hydrolyse relaté plus haut mais en général considérablement ralenti, surtout dans le cas des N-chlorosulfonyl-sulfonylamides.

Toutefois, en effectuant le traitement avec de la soude normale, à froid, des dérivés chlorosulfonylés dissous dans l'alcool ordinaire pour permettre leur dissolution à cette température, nous avons établi qu'en général, l'action hydrolytique s'arrête à la phase du sulfaminat :



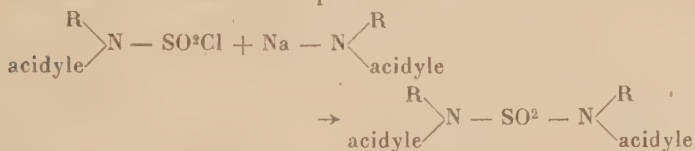
⁽¹⁾ M. BATTEGAY et W. KERN, *Bull. Soc. Chim.*, 47, 34 (1927).

⁽²⁾ Thèse L. DENIVELLE, Strasbourg, 1929.

Ce résultat a été confirmé et précisé, d'une part, au moyen de déterminations acidimétriques et d'autre part, en séparant, il est vrai, à l'état encore impur, les sulfaminates en question ⁽¹⁾. La soude caustique peut être remplacée par la baryte. Les sulfaminates de baryum sont facilement solubles dans l'eau et sont difficiles à isoler à l'état de pureté.

Le pouvoir oxydant de nos dérivés est illustré par l'exemple de l'o-phénylènediamine qui, à température peu élevée, est oxydée en diaminophénazine, avec dégagement de gaz sulfureux et d'acide chlorhydrique.

L'inertie relative de l'atome de chlore du radical chlorosulfonyle, qui se manifeste déjà au moment de l'hydrolyse, se traduit d'un autre côté, par l'impossibilité de préparer des sulfanilides en soumettant nos dérivés N-chlorosulfonylés à l'action d'un excès de la sodium-amide ou de la sodium-sulfonamide correspondante.



Il s'effectue bien une réaction, d'ailleurs peu nette, avec séparation de chlorure de sodium, mais simultanément, tout l'ensemble du groupe chlorosulfonyle est affecté. On obtient du sulfite, du sulfate de sodium en régénérant l'amide ou la sulfonamide mélangée à des produits colorés, résineux.

D'autre part, nous n'avons pu aboutir à la sulfanilide cherchée par l'action de deux molécules de sodium-amide sur une molécule de chlorure de sulfuryle. A température inférieure à 0°, on obtient le dérivé N-chlorosulfonylé, à température plus élevée, les produits de décomposition signalés plus haut.

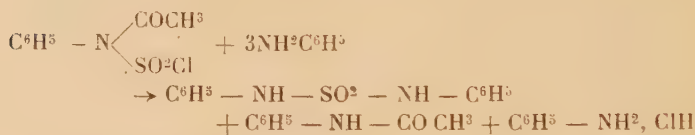
Ceci peut paraître surprenant si on considère que Behrend ⁽²⁾, par action du chlorure de sulfuryle sur un excès de

⁽¹⁾ Depuis la mise sous presse du présent travail, l'identification du sulfamate à l'état pur a pu être réalisée.

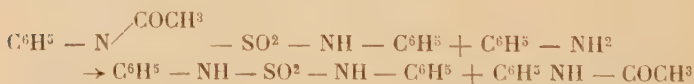
⁽²⁾ *Loc. cit.*, p. 21.

diméthylamine prépare la tétraméthylsulfamide. La cause de cette allure réactionnelle différente doit être attribuée sans doute à la présence simultanée du groupe acidyle et chlorosulfonyl sur l'atome d'azote.

Il y a toutefois lieu de signaler que les N-chlorosulfonylamides peuvent présenter une mobilité de leur atome de chlore en les soumettant, en milieu anhydre, à l'action de l'ammoniac et de l'aniline. Cette mobilité de l'atome de chlore présente cependant une allure spéciale puisqu'elle est toujours accompagnée du départ simultané du radical acyle ; nous aboutissons par cette voie aux arylaminosulfonamides. Pour l'N-chlorosulfonyl-acétanilide, par exemple, le mécanisme de la réaction correspond à l'équation suivante :



On peut admettre qu'il se produit en phase intermédiaire, la monoacétylsulfanilide ou phénylamino-sulfonanilide-monoacétylée que Wohl ⁽¹⁾ avait déjà obtenue et qui, à notre avis, réagit avec un excès d'aniline en donnant la sulfanilide ou phénylaminosulfonanilide ⁽²⁾ et l'acétanilide, lesquels ont pu être identifiés :

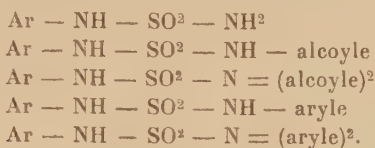


⁽¹⁾ *Loc. cit.*, p. 7.

⁽²⁾ Bien que dans la littérature, ce composé soit désigné par le terme de sulfanilide, pour ne prêter à aucune confusion, nous l'appellerons de préférence : phénylaminosulfonanilide, en nous rangeant à l'avis de M. le Professeur Grignard que nous désirons remercier à

cette occasion. Notons dès à présent que la sulfamide $\text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$, dont dérivent les arylaminosulfonamides : $\text{Ar} - \text{NH} - \text{SO}^2 - \text{NH}^2$ doit être appelée, pour les mêmes raisons : aminosulfonamide.

Ce mécanisme de réaction permet d'entrevoir, en faisant réagir de l'ammoniac, des amines primaires ou secondaires, la possibilité de préparer toute espèce d'arylamino-sulfonamides aussi bien symétriques que dissymétriques :

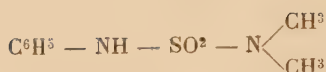


En milieu benzénique, à température ordinaire déjà, l'N-chlorosulfonyl-formanilide réagit avec l'aniline en donnant la phénylamino-sulfonanilide : $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{SO}^2 - \text{NH} - \text{C}^6\text{H}_5$, avec séparation de chlorhydrate d'aniline et production sans doute de formanilide que, dans ce cas, nous n'avons pas réussi à isoler jusqu'à présent. A température un peu plus élevée, l'N-chlorosulfonyl-acétanilide fournit la phénylamino-sulfonanilide, l'acétanilide et du chlorhydrate d'aniline. Cette réaction est plus difficile dans le cas de l'N-chlorosulfonyl-benzanilide qui conduit également, mais avec de plus mauvais rendements, à la phénylamino-sulfonanilide, à la benzanilide et au chlorhydrate d'aniline.

Le gaz ammoniac sec, en milieu d'éther anhydre, scinde à 0° , l'N-chlorosulfonyl-acétanilide en donnant la phénylamino-sulfonamide : $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{SO}^2 - \text{NH}^2$. Bien que nous n'ayons pu isoler l'acétamide, nous admettrons le même mécanisme de réaction qu'avec l'anilide :



Une preuve supplémentaire pour ce mécanisme est apportée en faisant réagir dans les mêmes conditions, à la place d'ammoniac, la diméthylamine. Cette dernière a permis d'aboutir d'une part à la diméthylacétamide et d'autre part à la phénylaminodiméthylsulfonamide :



déjà préparée par Behrend ⁽¹⁾ en soumettant l'aniline à l'action de l'N-chlorosulfonyl-diméthylamine.

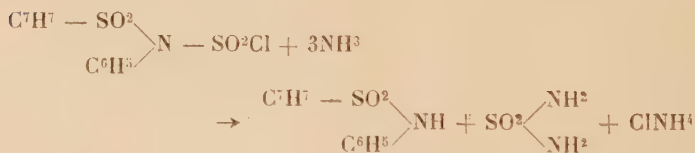
Les N-chlorosulfonyl-sulfonamides se comportent différemment. Il y a bien une réaction avec l'aniline, mais elle est lente, ne se déclenche qu'à 70° et même 110° et conduit à des dérivés d'oxydation de l'aniline avec évolution de gaz sulfureux, formation de la sulfonarylamide de départ, et séparation de chlorhydrate d'aniline.

On observe une réaction encore différente avec l'ammoniac. Il y a régénération de la sulfonarylamide que nous avons

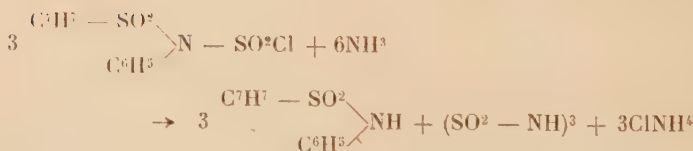
identifiée, et sans doute production de sulfamide : $\text{SO}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{NH}^2 \end{array}$

et de trisulfimide : $(\text{SO}^2 - \text{NH})^3$, ceci en parfait accord avec l'action du chlorure de sulfuryle sur l'ammoniac ⁽²⁾.

Ces deux derniers composés seraient donc le résultat de la séparation du groupe chlorosulfonyle en ménageant la sulfonarylamide.



ou :



⁽¹⁾ *Ann. der chem.*, 222, 117 (1883).

⁽²⁾ REGNAULT, *Ann. de Chimie et de Physique*, (2), 69, 170 (1838); TRAUBE, *B.*, 26, 607 (1893).

La mobilité de l'atome de chlore dans les N-chlorosulfonyl-amides semble se manifester par ailleurs, il est vrai, d'une façon moins nette, sous l'influence, soit d'une élévation de température, soit d'une ébullition prolongée dans l'alcool absolu.

Dans le premier cas, en portant la température un peu au delà du point de fusion, il y a décomposition avec formation de chlorure d'acétyle ou de chlorure de benzoyle par exemple, à côté de gaz sulfureux et d'acide chlorhydrique.

L'alcool qui n'exerce aucune action sur les N-chlorosulfonyl-sulfonamides, scinde l'N-chlorosulfonyl-acétanilide avec élimination du radical acétyle sous forme d'acétate d'éthyle, en libérant de l'acide chlorhydrique. L'essai d'identification du produit de réaction s'est heurté à l'obtention d'un corps résineux qui n'a pu être rectifié malgré l'emploi d'un vide très poussé de 1 mm. de mercure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les arylamides et les sulfonarylamides qui nous ont servi de matières premières au cours de nos essais sont les suivantes : formanilide (P. F. : 46°), acétanilide (P. F. : 113-114°), benzanilide (P. F. : 161°), p-toluènesulfonanilide (P. F. : 103°), p-toluènesulfontoluidides (dér. o- P. F. : 108°; dér. m- P. F. : 112°; dér. p- P. F. : 118°).

La formanilide a été préparée selon les indications de Tobias (¹); la benzanilide, par la méthode de Schotten et Baumann. L'acétanilide a été achetée dans le commerce.

Nous avons obtenu les p-toluènesulfonanilides par le procédé habituel (²) en fondant au bain-marie pendant une demi-heure des quantités équimoléculaires de p-toluènesulfochlorure, de base et d'acétate de sodium. Elles ont été recristallisées dans l'alcool.

Le chlorure de sulfuryle employé pour nos recherches était rectifié par distillation sous pression ordinaire et constituait la fraction incolore passant à 69°5 sous 760 mm. ; ainsi purifié, le chlorure de sulfuryle était conservé en flacon brun, sur un peu de mercure.

(¹) TOBIAS, *D. Ch. G.*, 15, 2443 (1882).

(²) *Thèse* DEVILLER, Strasbourg, 1928.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES N-CHLOROSULFONYL-AMIDES ET DES N-CHLOROSULFONYL-SULFONAMIDES

Ces dérivés sont préparés en soumettant à l'action du chlorure de sulfuryle, à des températures inférieures à 0° , les métal-amides ou les métal-sulfonamides, les composés sodés par exemple.

Ceux-ci sont obtenus, d'une manière générale, par action du sodium métallique finement divisé, sur les amides ou les sulfonamides dissoutes dans un solvant approprié, éther, benzène ou toluène, suivant la température à atteindre au cours de la réaction.

Les expériences sont effectuées dans un Soxhlet d'un litre, muni d'un agitateur à joint de mercure, d'un thermomètre, d'une boule à brome, d'un réfrigérant pourvu d'un tube à chlorure de calcium pour empêcher toute entrée d'humidité. Un tube courbé, épousant la forme du ballon et plongeant jusqu'au fond, permet de faire passer un courant d'azote sec, lorsqu'il est indiqué d'opérer dans une atmosphère exempte d'air.

Dans quelques cas nous avons préparé les sodium-sulfonamides en faisant réagir sur une solution de la sulfonamide dans le toluène, la quantité calculée d'éthylate de sodium. En évaporant sous vide l'excès d'alcool et de toluène, on obtient les combinaisons métalliques à l'état pulvérulent.

Nous étudierons systématiquement pour chaque amide et sulfonamide la préparation du dérivé sodé et du composé N-chlorosulfonylé en commençant par la formanilide.

Sodium-formanilide:

Le mode de préparation habituel consistant à traiter simplement la formanilide en solution aqueuse ⁽¹⁾ ou alcoolique ⁽²⁾, par la soude caustique concentrée n'a pu convenir pour notre réaction qui doit être effectuée en milieu anhydre. En conséquence, nous avons fait réagir dans l'éther anhydre la formanilide, d'ailleurs très réactive, sur du sodium préalablement finement divisé dans du toluène bouillant.

On dessèche soigneusement à l'étuve tout l'appareil qui servira à la réaction, puis on dissout 18 g. de formanilide (3/20^e mol.-g.) dans 300 cm³ d'éther anhydre contenus dans le Soxhlet d'un litre. D'autre part 3,4 g. de sodium (3/20^e mol.-g. = 3,45 g.) sont fondus dans 50 cm³ de toluène anhydre que l'on porte à ébullition dans un ballon à long col surmonté d'un réfrigérant. On bouche le ballon, agite énergiquement, le sodium fondu se divise en fines gouttelettes qui se figent à froid. En répétant deux ou trois fois l'opération on obtient de petits grains de sodium ayant à peine 1/2 mm. de diamètre. On décante rapidement le toluène, puis on lave plusieurs fois le sodium à l'éther anhydre pour le débarrasser des dernières traces de toluène.

On ajoute alors la suspension de sodium dans l'éther à la solution de formanilide, joint le Soxhlet au reste de l'appareil et fait passer un courant d'azote sec et exempt d'oxygène. On observe une attaque immédiate et violente du sodium et la formation de grumeaux de sodium-formanilide; après quelques instants la réaction devient régulière. On met en marche l'agitateur et porte l'éther à l'ébullition. Après 15 heures, la réaction est terminée et les dernières particules de sodium ont disparu.

En suspension dans l'éther, la sodium-formanilide, examinée au microscope, se présente sous forme de petits cristaux enchevêtrés.

⁽¹⁾ A. W. HOFMANN, *J.*, 1865, 410.

⁽²⁾ TOBIAS. *B.*, 15, 2450 (1882).

N-chlorosulfonyl-formanilide

Comme nous le faisons remarquer dans la partie théorique, il paraît indifférent au point de vue du rendement en dérivé N-chlorosulfonylé, d'ajouter le chlorure de sulfuryle à la suspension de la sodium-formanilide ou de faire l'inverse.

On ajoute donc, goutte à goutte, en agitant énergiquement, à la suspension de la sodium-formanilide dans l'éther, refroidie par un mélange de glace et de sel, entre -5° et 0° , 20,2 g. (3/20 mol.-g.) de chlorure de sulfuryle dans 75 cm³ d'éther anhydre. La bouillie de dérivé sodé disparaît assez lentement et la solution étherée se colore légèrement en rose. Après une nuit, on filtre la solution étherée pour la séparer du précipité de chlorure de sodium formé au cours de la réaction. Le filtrat est lavé à l'eau glacée, décanté, séché au moyen de sulfate de sodium. Il est ensuite filtré, puis évaporé sous vide dans un courant d'air sec.

On obtient comme résidu, souillé par une masse colorée en orangé, des cristaux blancs (27 g.) qui, recristallisés dans l'éther fondent à $80-81^{\circ}$. Après une deuxième recristallisation, ils se présentent sous forme de plaques tétraogales, blanches, brillantes, inodores, de point de fusion constant : $80-81^{\circ}$.

L'hydrolyse par la soude caustique diluée scinde ce composé en phénylcarbylamine, en chlorure et en sulfate de sodium.

Ces cristaux chauffés dans l'acide sulfurique libèrent de l'acide chlorhydrique; fondus en présence de poudre de cuivre, il dégage de l'acide sulfureux.

Ces réactions ainsi que les dosages d'azote, de chlore, de soufre, de carbone et d'hydrogène permettent d'identifier le dérivé fondant à $80-81^{\circ}$ avec l'N-chlorosulfonyl-formanilide.

Analyses. — Dosage de carbone et d'hydrogène. Subst. : 0,1779 g., CO_2 0,2488 g., H_2O 0,0527 g., C o/o : 38,14; H o/o : 3,29. Dosage d'azote ⁽¹⁾. Subst. : 0,009076 g. N : 0,0513 cm³ (19°, 743 mm.); N o/o : 6,46. Dosage de soufre. Subst. : 0,2696 g., SO^*Ba : 0,2845 g.; S o/o : 14,50. Dosage de chlore. Subst. : 0,2414 g., ClAg : 0,1584 g., Cl o/o : 16,23.

Calc. pour $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3\text{NSCl}$: C o/o : 38,36; H o/o : 2,74; N o/o : 6,39; S o/o : 14,61; Cl o/o : 16,21.

Trouvé : C o/o : 38,14; H o/o : 3,29; N o/o : 6,46; S o/o : 14,50; Cl o/o : 16,23.

Le rendement en N-chlorosulfonyl-formanilide, calculé sur le produit brut, s'élève à 61,60 o/o, il n'est plus que de 27,40 o/o, calculé sur le produit pur.

N-chlorosulfonyl-acétanilide



Tous les essais qui vont suivre ont été effectués dans un appareil identique à celui employé pour la formanilide; la suite des opérations est la même, aussi ne signalerons-nous pour chaque amide, que les détails vraiment spéciaux observés au cours de la réaction.

La sodium-acétanilide, accessible par bien des voies différentes ⁽²⁾, a été préparée selon la méthode de Bunge et de Hepp légèrement modifiée. On fait réagir 2,3 g. (1/10 mol.-g.) de sodium finement divisé dans du toluène bouillant, sur 14,0 g. (1/10^e mol.-gr. = 13,5 g.) d'acétanilide en milieu de benzène anhydre.

La réaction plus calme que dans le cas de la formanilide, marche néanmoins déjà à froid. On porte le benzène à l'ébullition, la bouillie de dérivé sodé se forme régulièrement et se laisse bien agiter, la réaction est complète au bout de douze heures.

⁽¹⁾ Tous les dosages d'azote, dans le présent travail, ont été effectués par microanalyse selon la méthode de Pregl.

⁽²⁾ R. SEIFERT, *B.*, 18, 1358 (1885); BUNGE, *A. Spl.*, 7, 122; HEPP, *B.*, 10, 328 (1877); WALLACE FRANK SHORT, *J. Chem. Soc.*, 119, 1445 (1921).

Lors de l'addition du chlorure de sulfuryle (1,10^e mol.-g. soit 13,5 g. dans 75 cm³ de benzène) la masse de réaction prend une teinte orangée qui s'atténue par la suite. En opérant en milieu de benzène ou de toluène, le chlorure de sodium formé dans la réaction constitue un produit gélatineux difficile à filtrer, aussi lave-t-on directement à l'eau glacée, sans filtrer, l'extrait benzénique.

Le précipité passe en solution à l'exception de cristaux demeurant en suspension. Filtrés, ils représentent 0,3 g. d'aiguilles fondant à 159-162° identifiées avec la p-chloracétanilide, dont on doit attribuer la formation à la présence d'un léger excès d'acétanilide. Après élimination du solvant sous vide, on obtient un résidu visqueux, brun, qui abandonné à lui-même en présence d'un peu d'alcool se prend en masse. On essore, après deux recristallisations dans le tétrachlorure de carbone ce composé se présente sous forme de prismes (système tétragonal) de point de fusion constant : 71°.

Ce dérivé est hydrolysé par la soude caustique diluée en chlorure, en sulfate de sodium, en aniline et en acétate de sodium. Par chauffage dans l'acide sulfurique, il libère de l'acide chlorhydrique et fondu avec de la poudre de cuivre donne du gaz sulfureux, c'est l'N-chlorosulfonyl-acétanilide.

Analyses. — Dosage d'azote. Subst. : 0,008712 g., N : 0,0461 cm³ (16°, 743 mm.) ; N o/o : 6,11. Dosage de soufre : Subst. : 0,2613 g., SO⁴Ba : 0,2611 g., S o/o : 13,73. Dosage de chlore. Subst. : 0,2913 g., ClAg : 0,1805 g., Cl o/o : 15,33.

Calculé pour C⁸H⁸O³NSCl : N o/o : 6,00 ; S o/o : 13,73 ; Cl o/o : 15,23.

Trouvé : N o/o : 6,11 ; S o/o : 13,73 ; Cl o/o : 15,33.

Le rendement en produit pur est d'environ 30 o/o.

N-chlorosulfonyl-benzanilide.



Contrairement à la sodium-formanilide et à la sodium-acétanilide qui s'obtiennent avec grande facilité, la sodium-

benzanilide est difficilement accessible. Elle n'a été apparemment préparée que par Wheeler ⁽¹⁾ au moyen d'amalgame de sodium en milieu de benzène bouillant.

En opérant dans le toluène avec 29,5 g. (3/20^e mol.-g.) de benzanilide et 3,4 g. (3/20^e mol. = 3,45 g.) de sodium finement divisé, on n'observe la formation d'un trouble dans la masse qu'après cinq heures d'ébullition et même au bout de deux jours, la majeure partie du sodium demeure inaltérée. En procédant néanmoins à l'addition du chlorure de sulfuryle, qui ne réagit pas dans ces conditions avec le sodium métallique, une coloration violette apparaît qui diminue d'intensité à la longue. Après une nuit, on filtre le produit de réaction, en décantant avec précaution pour ne pas entraîner l'excès de sodium déposé au fond du ballon. Le précipité est constitué par du chlorure de sodium et de la benzanilide inaltérée (21 g.)

L'extrait toluénique fournit à l'évaporation 4,5 g. d'un produit qui recristallise de l'alcool en rhomboédres (système tétragonal) fondant à : 109,5-110°.

L'hydrolyse de ce composé par la soude caustique de 10 o/o est plus difficile que celle des dérivés correspondants de la formanilide et de l'acétanilide, elle conduit au chlorure, au sulfate de sodium et à la benzanilide. Les réactions avec l'acide sulfurique et la poudre de cuivre sont par ailleurs identiques ; c'est l'*N*-chlorosulfonyl-benzanilide.

Analyses. — Dosage d'azote. Subst. : 0,009129 g. ; N : 0,0397 cm³ (19°, 745 mm.) ; N o/o : 4,98. Dosage de soufre. Subst. : 0,1865 g. ; SO⁴Ba : 0,1492 g. ; S o/o : 10,97. Dosage de chlore. Subst. : 0,3052 g. ; ClAg : 0,1469 g. ; Cl o/o : 11,91.

Calculé pour C¹³H¹⁰O³NSCl : N o/o : 4,74 ; S o/o : 10,85 ; Cl o/o : 12,03.

Trouvé : N o/o : 4,98 ; S o/o : 10,97 ; Cl o/o : 11,91.

(1) WHEELER, *Am. Chem. J.* 28, 453 (1900) ; *G.* 1900, II, 191.

Potassium-benzanilide. $C^{13}H^{10}ONK$ ou $C^6H^5.NK(CO.C^6H^5)$.

Ces circonstances nous ont conduit à essayer l'action du potassium sur la benzanilide qui permet d'aboutir en effet plus facilement au composé métallique. Nous avons fait réagir 19,7 g. (1/10^e mol.-g.) de benzanilide, en milieu de toluène anhydre, sur 3,9 g. (1/10^e mol.-g.) de potassium préalablement finement divisé dans du benzène. La réaction, plus rapide que dans le cas précédent, s'amorce dès que l'on a atteint la température d'ébullition du solvant et se poursuit lentement. Au bout de deux jours, le potassium a disparu, on ajoute alors le chlorure de sulfuryle qui provoque l'apparition d'une légère coloration jaune de la masse. Après évaporation sous vide du solvant, on obtient 10,0 g. d'N-chloro-sulfonyl-benzanilide, légèrement teintée en jaune, de point de fusion 108-109°.

Bien qu'on récupère un peu de benzanilide inaltérée, l'emploi de la potassium-benzanilide constitue déjà un progrès sur la mise en œuvre du dérivé sodé, puisque nous avons obtenu l'N-chlorosulfonyl-benzanilide avec un rendement de 33 o/o.

Il convient de remarquer que la préparation de la sodium-benzanilide par la méthode à l'éthylate de sodium ne nous a pas donné satisfaction. Nous avons donc envisagé de substituer aux combinaisons alcalines de la benzanilide les dérivés organomagnésiens correspondants.

Bromure magnésien de la benzanilide.

On prépare tout d'abord le bromure d'éthylmagnésium par la méthode classique de Grignard, en traitant 3,64 g. (3/20^e mol.-g.) de magnésium en ruban, décapé à la toile émeri, lavé à l'éther, séché et coupé en petits morceaux, par 16,2 g. (3/20^e mol.-g.) de bromure d'éthyle dans 250 cm³ d'éther anhydre.

Puis on ajoute par petites portions au bromure d'éthylmagnésium ainsi formé 29.5 g (3/20^e mol.-g.) de benzanilide en suspension dans 200 cm³ d'éther anhydre. La réaction est instantanée et se traduit par un dégagement d'éthane. On refroidit l'appareil par de l'eau glacée.

Le produit de réaction se présente après cessation du dégagement gazeux sous forme d'une masse homogène en suspension dans l'éther. On refroidit par un mélange de glace et de sel puis ajoute goutte à goutte 20,2 g. (3 20^e mol.-g.) de chlorure de sulfuryle dans 75 cm³ d'éther anhydre. Il apparaît aussitôt une coloration jaune orangée allant en s'accroissant ; après une nuit, la solution étherée fortement colorée par du brome contient un précipité qui, filtré, est constitué par du chlorure, du bromure de magnésium, de la benzanilide inaltérée et par un composé non identifié. Le filtrat étheré fournit après évaporation sous vide un résidu visqueux, duquel on extrait 4 g. de N-chlorosulfonyl-benzanilide ; les rendements sont mauvais (9 0/0).

Pour supprimer les réactions secondaires gênantes, dues à l'emploi d'un bromure magnésien qui donne naissance à du brome, nous avons pris un chlorure de propylmagnésium.

Chlorure magnésien de la benzanilide.

La préparation du chlorure de propylmagnésium est identique à celle du bromure d'éthylmagnésium mais seulement un peu plus lente.

On amorce la réaction par un peu de bromure d'éthylmagnésium préparé à l'avance dans un tube à essai ; on chauffe légèrement au bain-marie en fin d'opération, puis on ajoute la benzanilide (1 10^e mol.-g.) en suspension dans l'éther anhydre, le dégagement gazeux est moins vif que précédemment et plus régulier.

L'action du chlorure de sulfuryle sur le composé organomagnésien s'effectue d'une façon normale sans qu'aucune

coloration n'apparaisse. Après une nuit, on filtre ; le précipité ainsi séparé se dissout en partie dans l'eau, la portion insoluble, encore non identifiée, présente la réaction du chlore, du soufre et du magnésium. On récupère après évaporation du filtrat sous vide 15 g. d'un produit propre de point de fusion 107°, identifié avec l'*N*-chlorosulfonyl-benzanilide.

Les rendements sont bien meilleurs et s'élèvent à 58 o/o.

N-chlorosulfonyl-sulfonarylamides. $R.N(SO^2R')SO^2Cl$.

Les sodium-sulfonarylamides ne paraissent pas avoir été préparées jusqu'à présent en milieu strictement anhydre ; séparées du milieu aqueux, elles réagissent avec le chlorure de sulfuryle en conduisant à la sulfonarylamide de départ avec formation de chlorure de sodium et de gaz sulfureux. En conséquence, nous avons recouru à l'emploi d'un dérivé sodé préparé, comme les sodium-amides précédemment étudiées, par la méthode au sodium métallique.

N-chlorosulfonyl-*p*-toluènesulfonanilide

$C^{13}H^{12}O^4NS^2Cl$ ou $C^6H^5.N(SO^2p.C^6H^4.CH^3).SO^2Cl$.

Le composé sodé a été préparé, de même que ses homologues dérivant des *o*-, *p*- et *m*-toluidides, par action de 2,3 g. (1/10^e mol.-g.) de sodium finement divisé, sur 1/10^e mol.-g. de la sulfonarylamide (soit 24,7 g. pour l'anilide et 26,1 g. pour les toluidides), en milieu de benzène bouillant. La vitesse de formation de la sodium-sulfonamide et son aspect différent sensiblement suivant la sulfonamide engagée.

La sodium *p*-toluènesulfonanilide se présente sous forme d'une bouillie épaisse se laissant mal agiter, la réaction est terminée au bout de quatre heures. En ajoutant goutte à goutte, sous vigoureuse agitation, entre — 5° et 0°, 1/10^e mol.-g., soit 13,5 g. de chlorure de sulfuryle dilué par 50 cm³ de

benzène, on observe l'apparition d'une coloration violette de la masse alors que le dérivé sodé disparaît assez lentement. Après une nuit, on verse le produit de réaction sur de l'eau glacée pour dissoudre le chlorure de sodium, on décante, puis sèche l'extrait benzénique qu'on évapore sous vide. Le résidu, d'aspect résineux, est repris par un peu d'alcool ; il se prend en une masse qu'on essore. Point de fusion du produit brut : 125°.

Après deux recristallisations dans l'alcool, on obtient le dérivé N-chlorosulfonylé à l'état de pureté sous forme de magnifiques aiguilles prismatiques (système tétragonal). P. F. : 138,5-139°.

Ce composé est hydrolysé par la soude caustique de 10 o/o en donnant du chlorure, du sulfate de sodium et la sodium-p-toluènesulfonanilide ; traité par la poudre de cuivre il libère du gaz sulfureux, chauffé dans l'acide sulfurique concentré, il dégage de l'acide chlorhydrique.

Le rendement en produit pur s'élève à 23,00 o/o.

Analyses. — Dosage d'azote. Subst. : 0,007490 g., N : 0,0286 cm³ (17°, 730 mm.) ; N o/o : 4,31. Dosage de soufre. Subst : 0,4372 g., SO⁴Ba : 0,5904 g ; S o/o : 18,55. Dosage de chlore. Subst. : 0,7908 g., ClAg : 0,3338 ; Cl o/o : 10,44.

Calculé pour C¹³H¹³O⁴NS²Cl : N o/o : 4,05 ; S o/o : 18,55 ; Cl o/o : 10,29.

Trouvé : N o/o : 4,31 ; S o/o : 18,55 ; Cl o/o : 10,44.

Les rendements sont sensiblement les mêmes en préparant le dérivé sodé au moyen d'éthylate de sodium. Dans ce but, on projette par petites portions, 2,5 g. de sodium dans 100 cm³ d'alcool absolu, puis ajoute l'éthylate ainsi formé à une solution de 25 g. de p-toluènesulfonanilide dans 200 cm³ de toluène ; le dérivé sodé se forme presque aussitôt et se sépare sous forme d'une masse compacte. Examinée au microscope, cette dernière est constituée par un agglomérat de très fines aiguilles enchevêtrées. L'excès d'alcool et de toluène est éliminé par distillation sous vide. On chasse les

dernières traces d'alcool en ajoutant à plusieurs reprises un peu de toluène. Le dérivé sodé est pulvérisé et mis en réaction avec le chlorure de sulfuryle.

N-chlorosulfonyl-p-toluènesulfon-o-toluidide

$C^{14}H^{14}O^4NS^2Cl$ ou $CH^3.C^6H^4.NO.(SO^2p.C^6H^4.CH^3).SO^2Cl$.

La sodium-sulfonamide se forme beaucoup plus rapidement que précédemment, en grumeaux qui se laissent bien agiter.

Lors de l'addition du chlorure de sulfuryle, la solution benzénique se colore en rose. On obtient comme produit final un résidu qu'on recristallise dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant. Le dérivé N-chlorosulfonylé est constitué par des rhomboédres (système hexagonal) fondant à 107,5-108°.

Ce point de fusion se confond avec celui de la sulfonamide de départ; toutefois le mélange de quantités égales des deux produits fond à 80-85°, température bien inférieure à 108°.

Le composé N-chlorosulfonylé dérivant de l'o-toluidide se comporte de la même manière vis-à-vis de l'hydrolyse, de la poudre de cuivre et de l'acide sulfurique, que le dérivé de l'anilide.

Analyses. — Dosage d'azote. Subst. : 0,009290, N : 0,0338 cm³ (19°, 739 mm.); N o/o : 4,13. Dosage de soufre. Subst. : 0,5118 g., SO⁴Ba : 0,3288 g.; S o/o : 8,82. Dosage de chlore. Subst. : 0,3619 g., ClAg : 0,1455 g.; Cl o/o : 9,94.

Calculé pour $C^{14}H^{14}O^4NS^2Cl$: N o/o : 3,90; S o/o correspondant à l'hydrolyse du groupement chlorosulfonyle dans $C^{14}H^{14}O^4NS^2Cl$: 8,91; Cl o/o : 9,88.

Trouvé : N o/o : 4,13; S o/o : 8,82; Cl o/o : 9,94.

Les rendements sont environ de 20 o/o.

N-chlorosulfonyl-p-toluènesulfon-p-toluidide

$C^{14}H^{14}O^4NS^2Cl$ ou $CH^3.C^6.H^4.Np.(SO^2p.C^6H^4.CH^3).SO^2Cl$.

La sodium-sulfonamide présente un aspect identique au dérivé correspondant à l'anilide et comme celui-ci, se forme assez lentement. La coloration observée lors de l'addition du chlorure de sulfuryle est jaune verdâtre. Le composé N-chlorosulfonylé plus insoluble dans les solvants organiques que ses isomères o- et m- se sépare plus facilement après évacuation sous vide de l'excès de solvant.

Il suffit de traiter le produit brut par de l'alcool chaud dans lequel l'N-chlorosulfonyl-sulfonamide est peu soluble, pour éliminer toutes les impuretés. Le résidu recristallisé dans le benzène se présente sous forme de prismes (système hexagonal) foudant à 166,5-167°5.

L'hydrolyse de ce composé, plus difficile que celle de ses isomères, conduit aux mêmes produits de scission; il se comporte d'une façon analogue vis-à-vis de la poudre de cuivre et de l'acide sulfurique.

Analyses. — Dosage d'azote. Subst. : 0,010127 g., N : 0,0372 cm³ (18°, 747 mm.); N o/o : 4,23. Dosage de soufre : Subst. : 0,3657 g., SO⁴Ba : 0,2391 g.; S o/o : 8,98. Dosage de chlore. Subst. : 0,4914 g.; ClAg : 0,1973 g.; Cl o/o : 9,93.

Calculé pour $C^{14}H^{14}O^4NS^2Cl$: N o/o : 3,90; S o/o correspondant à l'hydrolyse du groupement chlorosulfonyle dans $C^{14}H^{14}O^4NS^2Cl$: 8,91; Cl o/o : 9,88.

Trouvé : N o/o : 4,23; S o/o : 8,98; Cl o/o : 9,93.

N-chlorosulfonyl-p-toluènesulfon-m-toluidide

$C^{14}H^{14}O^4NS^2Cl$ ou $CH^3.C^6H^4.Nm.(SO^2p.C^6H^4.CH^3)SO^2Cl$.

La p-toluènesulfon-m-toluidide réagit sur le sodium beaucoup plus lentement que ses isomères. La réaction n'est complète qu'après 10 à 15 heures, la bouillie formée est peu épaisse et se laisse bien agiter. Lors de l'addition du chlorure de sulfuryle on n'observe l'apparition d'aucune colora-

tion. Le composé N-chlorosulfonylé plus soluble dans les solvants organiques que ses semblables, se sépare plus difficilement du résidu obtenu après élimination sous vide de l'excès de solvant. Les rendements ne dépassent guère 20 o/o.

L'N-chlorosulfonyl-sulfonamide correspondant à la m-toluidide, cristallise de l'alcool en belles aiguilles prismatiques (système tétragonal) fondant à 125,5-126°.

Son hydrolyse par la soude caustique de 10 o/o est rapide et conduit au chlorure, au sulfate de sodium et à la sodium-sulfonamide;

Fondu avec de la poudre de cuivre, ce composé libère du gaz sulfureux; chauffé avec l'acide sulfurique du gaz chlorhydrique.

Analyses. — Dosage d'azote. Subst. : 0,012236 g., N : 0,0438 cm³ (19°, 747 mm.); N o/o : 4,11. Dosage de soufre. Subst. : 0,2977 g., SO³Ba : 0,3947 g.; S o/o : 18,18. Dosage du chlore. I. Subst. : 0,4123 g., ClAg : 0,1667 g.; Cl o/o : 10,00. II. Subst. : 0,3266 g., AgCl : 0,1350 g.; Cl o/o : 10,20.

Calculé pour C¹⁴H¹⁴O⁴NS²Cl : N o/o : 3,90; S o/o : 17,82; Cl o/o : 9,88.

Trouvé : N o/o : 4,11; S o/o : 18,18; Cl o/o : I. 10,00; II. 10,20.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS DES N-CHLOROSULFONYL-SULFONAMIDES



En comparant entre elles les amides et les sulfonamides N-chlorosulfonylées, on est frappé par la différence de leurs propriétés suivant la nature du radical acidyle fixé sur l'azote à côté du groupe chlorosulfonyle. Nous avons déjà appelé l'attention sur ces différences dans la partie théorique du présent travail.

Nous croyons utile de commencer par décrire les propriétés des N-chlorosulfonyl-sulfonamides, ces dérivés étant bien plus stables.

Nous commencerons par l'action des agents hydrolysants dont l'eau est le représentant le plus simple.

Action des agents hydrolysants : a) Action de l'eau : Le composé correspondant à la sulfonanilide, mis en contact avec de l'eau, à la température de la chambre pendant 12 jours, n'est que très faiblement altéré. En effet, si après ce laps de temps on titre, par la soude caustique décinormale, en présence de phénolphtaléine, la quantité d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique mis en liberté, on trouve les résultats suivants :

Subst. : 1,8904 g. ; N cm³ NaOH *n*/100 trouvés : 2,4 cm³

ce qui correspond à une hydrolyse de 0,14 o/o.

L'eau bouillante par contre, tout en affectant plus énergi-

quement le groupe chlorosulfonyle, ne le fait d'une façon appréciable qu'après une ébullition prolongée.

b) Action des alcalis caustiques dilués : Les dérivés N-chlorosulfonylés en suspension dans l'eau, ne réagissent que lentement à froid, avec la soude caustique diluée. Ils réagissent bien plus rapidement à chaud ; ainsi l'N-chlorosulfonyl-p-toluène sulfonanilide, traitée par la soude caustique décimale en léger excès, passe entièrement en solution après une heure d'ébullition en donnant la sodium-p-toluène sulfonanilide, du chlorure et du sulfate de sodium.

En effectuant cette hydrolyse à froid au moyen d'un excès de soude caustique décimale, mais en opérant sur la dissolution du dérivé N-chlorosulfonylé dans l'alcool ordinaire, afin de permettre cette dissolution à la température de la chambre, on pratique une scission qui s'arrête au sulfamate correspondant. En effet, en titrant en retour l'alcali en excès (phénolphthaléine) ont établi que la quantité d'alcali consommé répond à cette phase :

Subst. : 0,3670 g. ; N cm^3 : NaOH $n/10$ trouvés : 24,90 cm^3 ; NaOH $n/10$ calc. correspondant à la formation du sulfamate : 21,20 cm^3 .

Nous en concluons que 66 o/o de sulfamate ont subsisté et que la quantité de soude caustique consommée en plus, est due à l'hydrolyse complète de l'N-chlorosulfonyl-sulfonanilide.

D'autre part, en ajoutant à la liqueur neutre du chlorure de baryum on décèle un faible précipité de sulfate de baryum.

Toutefois la séparation du sulfamate à l'état de pureté se heurte à des difficultés qui n'ont pu être surmontées jusqu'à présent. Ces difficultés proviennent de la présence simultanée, de chlorure de sodium, de sodium-p-toluènesulfonanilide et de sulfate de sodium. Nous nous sommes bornés pour le moment à isoler le sulfamate à l'état impur et à le décomposer en solution par les acides miné-

raux. Cette scission conduit à la sulfonanilide et au sulfate de sodium (1).

c) Action des acides dilués : Les acides chlorhydrique et sulfurique de 10 o/o agissent plus lentement que les alcalis mais scindent également le groupe chlorosulfonyl en donnant la sulfonamide, les acides chlorhydrique et sulfurique.

Action de l'alcool. — Ni l'alcool à 96°, ni l'alcool absolu n'exercent une action décelable sur les N-chlorosulfonyl-sulfonamides. L'alcool se trouve être même le solvant qui se prête le mieux à la recristallisation de ces composés.

Action des sodium-sulfonamides — En essayant de condenser dans le benzène anhydre, des quantités équimoléculaires d'N-chlorosulfonyl-sulfonamide et de sodium-sulfonamide, on obtient à côté de chlorure et de sulfite de sodium, des produits fortement colorés et de petites quantités d'un composé non encore identifié.

3,46 g. d'N-chlorosulfonyl-p-tuolène-sulfonanilide (1/100° mol.-g.) sont condensés avec 2,70 g. (1/100° mol.-g.) du dérivé sodé de la sulfonamide correspondante, en suspension dans 100 cm³ de benzène. A froid aucune réaction visible ne se manifeste; en chauffant à reflux, au bout d'une demi-heure, la masse rosit légèrement pour devenir violet-noir après 12 heures d'ébullition. On laisse refroidir et on filtre, le précipité recueilli est en partie soluble dans l'eau; la solution aqueuse présente les caractères des anions chlorure.

(1) Notre travail terminé, il est paru la publication de MM. P. BAUMGARTEN et I. MARGRAFF (*) sur les sels alcalins des « acides N-acylsulfaminiques : acidyle — NH — SO³H ». Ces sels correspondent aux sulfaminates mentionnés plus haut, lesquels cependant ne peuvent pas être obtenus par le procédé de MM. P. BAUMGARTEN et I. MARGRAFF qui font réagir l'anhydrosulfate de pyridinium sur la benzamide ou la benzène sulfonamide. En traitant les sulfonarylamides, dans ces conditions, par l'anhydrosulfate de pyridinium, on obtient en effet, comme l'ont montré en 1928 MM. M. BATTEGAY et P. SCHNEIDER (**), des dérivés sulfonés dans le noyau aryle et non des sulfaminates.

(*) B. 64, 1582 (1931).

(**) Thèse, P. SCHNEIDER, Strasbourg (1928.)

sulfite, la partie insoluble donne avec l'acide sulfurique concentré une coloration violette.

Le filtrat benzénique lavé à l'eau et séché fournit à l'évaporation sous vide une huile fortement colorée qui, après une nuit, laisse déposer un précipité qu'on filtre et lave à l'alcool. De point de fusion $195-197^{\circ}$, ce composé insoluble dans la plupart des solvants organiques, renferme de l'azote et du soufre, il n'est pas altéré par cuisson avec la soude caustique de 10 o/o ; fondu en présence de poudre de cuivre, il ne libère que des traces de gaz sulfureux, il donne enfin avec l'acide sulfurique concentré une coloration violette.

Après plusieurs essais, nous n'avons pu réussir à obtenir des quantités suffisantes de ce composé pour le recrystalliser et en effectuer l'analyse, aussi avons-nous abandonné provisoirement son étude.

Action de l'aniline. — La réaction des N-chlorosulfonyl-sulfonamides sur l'aniline est une réaction d'oxydation. Elle se traduit par un dégagement de gaz sulfureux, par la formation de produits oxydés de l'aniline fortement colorés en violet ou en bleu ; on obtient en outre du chlorhydrate d'aniline et il y a de régénération de la sulfonamide de départ.

a) N-chlorosulfonyl-p-toluène sulfonanilide. On ajoute à une solution de 4 g. de dérivé N-chlorosulfonylé (environ $1/100^{\text{e}}$ mol.-g.) dans 20 cm^3 de toluène anhydre, 4 g. ($4/100^{\text{e}}$ mol.-g.) d'aniline fraîchement distillée, dissoute dans 10 cm^3 du même solvant. A température ordinaire aucune réaction visible ne se manifeste, on élève doucement la température ; la masse jaunit, brunit, libère du gaz sulfureux, puis vers 100° prend une coloration rouge violacé qui va en s'accroissant en même temps qu'apparaissent de fines aiguilles. On chauffe à reflux jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Après 2 heures on filtre, le précipité séparé, est constitué par des aiguilles à reflets bleutés de point de fusion 191° , solubles dans l'eau et présentant les caractères du chlorhydrate d'aniline (P. F. : 198°). Essai de mélange :

point de fusion : 197°. Le filtrat toluénique traité par l'acide chlorhydrique de 5 o/o pour éliminer l'excès d'aniline, est agité avec de l'eau, puis séché. Les eaux de lavage colorées en rose violacé teignent la laine dans cette même nuance, en bain neutre, en laissant le coton parfaitement blanc. Cela permettrait de supposer que les produits d'oxydation de l'aniline formés au cours de la réaction appartiennent à la famille de colorants du genre des mauvéines.

Par évaporation sous vide de l'excès de toluène, on obtient un résidu fortement coloré en violet qui, lavé rapidement à l'alcool pour enlever le colorant et recristallisé dans ce solvant fond à 95-97° ; ce point de fusion correspond à celui de l'anilide (P. F. : 103°). Essai de mélange : point de fusion : 96-98°.

b) N-chlorosulfonyl-p-toluènesulfon-p-toluidide. Un essai effectué avec ce dérivé dans les mêmes conditions que précédemment nous a conduit aux résultats suivants : la réaction est plus lente que dans le cas de l'anilide, la masse ne jaunit qu'à la température d'ébullition du toluène, des aiguilles se séparent, mais après plus longtemps, la coloration violette apparaît petit à petit, le dégagement de gaz sulfureux est faible.

Après trois heures de chauffage à reflux on arrête l'opération, on laisse reposer une nuit et on filtre les aiguilles recueillies. Celles-ci, solubles dans l'eau, donnent les réactions de l'anion chlorure. Avec le chlorure de baryum, on obtient un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique, présentant un pouvoir réducteur vis-à-vis de l'iode. Le chlorhydrate d'aniline est, sans doute, mélangé avec une combinaison de l'aniline et du gaz sulfureux, probablement la suivante : $(C^6H_7N)^2SO^2$ de Michaëlis ⁽¹⁾ plutôt que $C^6H_7NSO^2$, qui, assez instable, se décompose en donnant le premier composé et du gaz sulfureux. La combinaison $(C^6H_7N)^2SO^2$

(¹) A. MICHAËLIS, *B.*, 24, 749 (1891).

est soluble dans l'eau, dans l'alcool et un peu dans l'éther, alors que le chlorhydrate d'aniline est insoluble dans ce dernier solvant.

Une partie du précipité de chlorhydrate d'aniline est donc traitée par l'éther ; l'extrait éthéré est agité avec de l'eau, la solution aqueuse présente effectivement les caractères de l'anion sulfite.

Les eaux de lavage colorées, obtenues après élimination de l'excès d'aniline par l'acide chlorhydrique dilué, teignent la laine comme précédemment en bain neutre.

Après évacuation sous vide du toluène, il reste un résidu dans lequel on sépare la p-toluènesulfon-p-toluidide et un peu de dérivé N-chlorosulfonylé qui n'a pas réagi.

Action de l'ammoniac. — Le groupement chlorosulfonyle réagit avec l'ammoniac, en milieu de benzène anhydre, pour donner, semble-t-il, la trisulfimide et la sulfamide à côté de chlorure d'ammonium et de la sulfonamide régénérée.

La sulfamide $\text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$ (voir note p. 27) et la trisulfimide $(\text{SO}^2 - \text{NH})^3$ prennent naissance par action de l'ammoniac gazeux et sec, à des températures comprises entre 0° et 15°, sur le chlorure de sulfuryle en milieu de ligroïne ⁽¹⁾ ou de chloroforme ⁽²⁾. Leur séparation laborieuse ne peut être effectuée que par cristallisation fractionnée de leurs sels d'argent dans l'eau chaude ou, selon Ruff, par extraction de la sulfamide au moyen d'acétate d'éthyle ; les rendements sont toujours médiocres. Ne pouvant engager dans la réaction avec l'ammoniac que des quantités relativement faibles (environ 10 g.) d'N-chlorosulfonyl-sulfonamide, nous n'avons pu pratiquer cette séparation. Après avoir identifié la sulfonamide, nous nous sommes bornés à doser l'azote et l'argent dans le mélange présumé des sels d'argent de la

⁽¹⁾ REGNAULT, *Ann. de Chimie et de Physique* (2), 69, 170 (1838) ; W. TRAUBE, *B.*, 26, 607 (1893) ; HANTZSCH et HOLL, *B.* 34, 3430 (1901).

⁽²⁾ RUFF, *B.*, 36, 2900 (1903).

sulfamide et de la trisulfimide ; les résultats obtenus semblent indiquer effectivement l'existence d'un tel mélange.

La réaction avec l'ammoniac est conduite de la façon suivante : 10 g. du dérivé N-chlorosulfonylé correspondant à la p-toluidide sont dissous dans 100 cm³ de benzène anhydre contenus dans un Soxhlet de 200 cm³ fermé par un bouchon de caoutchouc que traversent deux tubes, l'un plongeant jusqu'au fond du Soxhlet pour l'arrivée, l'autre pour le départ du gaz ammoniac.

A 0°, la réaction est lente. A température ordinaire, au bout de quelque temps apparaissent des flocons blancs. Après deux heures, on arrête l'opération et on laisse reposer une nuit dans une atmosphère d'ammoniac le produit de réaction. On filtre alors celui-ci ; le précipité recueilli, peu homogène, est hygroscopique, il est très soluble dans l'eau.

La solution aqueuse présente les caractères des ions chlorure et ammonium ; par action du chlorure de baryum précipite un produit blanc soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, ce qui est conforme aux indications de littérature concernant les sels de baryum de la sulfamide et de la trisulfimide. Traitée par du nitrate d'argent, cette solution donne un précipité blanc volumineux, en partie soluble dans l'eau bouillante. On filtre à chaud ; dans le filtrat refroidi précipite un produit blanc qui, filtré, lavé à l'eau glacée jusqu'à disparition d'une réaction nette de l'ion argent et séché, est constitué, nous l'admettons, par un mélange des sels d'argent de la trisulfimide et de la sulfamide. Cette hypothèse est appuyée dans une certaine mesure par les dosages d'azote et d'argent.

Analyse. — Dosage d'azote. Subst. : 0,008390 g. ; N : 0,0619 cm³ (17°, 747 mm.) ; N o/o : 8,53. Dosage d'argent. Subst. : 0,2141 g. ; ClAg : 0,1765 g. ; Ag o/o : 62,04.

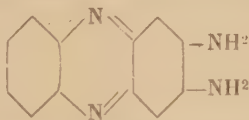
Calculé pour (SO² = N — Ag)² : N o/o : 7,52 ; Ag o/o : 58,06. SO² (NH — Ag)² : N o/o : 9,03 ; Ag o/o : 69,67.

Trouvé : N o/o : 8,53 ; Ag o/o : 62,04.

L'extrait toluénique concentré laisse déposer des cristaux de point de fusion 115° , identifiés avec la p-toluènesulfon-p-toluidide de point de fusion 118° . Essai de mélange : point de fusion : 117° .

Dans des conditions identiques, les dérivés de l'anilide et de la m-toluidide réagissent d'une façon semblable.

Action de l'o-phénylène-diamine. — L'o-phénylène-diamine est très facilement oxydée en 2-3 diaminophénazine.



dont le chlorhydrate se présente sous la forme d'aiguilles rouge-rubis. Les N-chlorosulfonyl-sulfonamides permettent dans une certaine mesure de réaliser cette oxydation. On chauffe avec précaution au bain de paraffine un mélange d'o-phénylène-diamine et du composé N-chlorosulfonylé de la p-toluidide ; au bout de très peu de temps, la masse brunit, fond et libère du gaz sulfureux et des fumées blanches d'acide chlorhydrique. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, il reste un culot noir dont une partie traitée par l'acide chlorhydrique concentré donne la coloration rouge-rubis correspondant au chlorhydrate de diaminophénazine 2-3 ; par ailleurs, la destruction de la molécule du dérivé N-chlorosulfonylé est trop brutale pour conduire à des produits de scission bien définis.

Action de la chaleur. — L'action de la chaleur sur les N-chlorosulfonyl-sulfonamides a été réalisée en soumettant ces dérivés à une élévation de température à pression ordinaire ou, d'une façon plus ménagée, par chauffage dans l'huile de paraffine. Dans les deux cas, on obtient une destruction complexe de la molécule avec départ de gaz sulfureux, d'acide chlorhydrique et formation de produits fortement colorés. Ainsi l'N-chlorosulfonyl-p toluènesulfonanilide chauffée au delà de son point de fusion (vers 170°)

libère du gaz sulfureux, de l'acide chlorhydrique en prenant une coloration rouge-cerise qui vire au brun. Dans la paraffine, ce dérivé subit une décomposition identique bien que plus lente.

Les autres N-chlorosulfonyl-sulfonamides de la même espèce se comportent d'une façon analogue.

Action des poudres métalliques. — Chauffées en présence de poudre de cuivre, les N-chlorosulfonyl-sulfonamides libèrent du gaz sulfureux avec formation de produits colorés. On introduit vers 135°-140°, dans la masse fondue du dérivé N-chlorosulfonylé correspondant à l'aniline, de la poudre de cuivre; aussitôt se dégage du gaz sulfureux en même temps qu'apparaît une coloration rouge-sang. Après refroidissement on extrait au benzène anhydre et filtre. Le filtrat évaporé sous vide fournit un résidu rouge, soluble pour la majeure partie dans l'alcool; la partie insoluble, gris sale de point de fusion 180-185° donne avec l'acide sulfurique concentré la coloration violette observée déjà dans le cas du composé non identifié obtenu par action de l'N-chlorosulfonyl-sulfonamide sur la sodium-sulfonamide. La partie soluble dans l'alcool est constituée par l'N-chlorosulfonyl-sulfonamide qui n'a pas pris part à la réaction.

En cohobant les N-chlorosulfonyl-sulfonamides dissoutes dans du xylène anhydre, en présence de poudre de cuivre, il y a dégagement de gaz sulfureux qui ne s'arrête qu'après 5 heures d'ébullition; en même temps la solution xylénique brunit fortement. On récupère de la poudre de cuivre en excès, du chlorure cuivrique; après avoir évacué l'excès de toluène, on obtient une huile brune visqueuse qui, par addition d'un peu d'alcool, laisse déposer au bout d'une nuit un faible précipité qu'on essore. Ce dernier n'a pu être recristallisé en quantité et avec un état de pureté suffisants pour pouvoir en faire l'analyse; il donne avec l'acide sulfurique concentré la coloration violette précédemment observée.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS DES N-CHLOROSULFONYL-AMIDES

D'une façon générale, la réactivité de ces dérivés décroît lorsque l'on passe de la formanilide à l'acétanilide et surtout à la benzanilide; la plus grande stabilité de l'N-chlorosulfonyl-benzanilide se manifeste notamment vis-à-vis de l'hydrolyse que nous avons pratiquée de la façon suivante :

Action des agents hydrolysants : a) Action de l'eau : A froid l'N-chlorosulfonyl-formanilide, l'N-chlorosulfonyl-acétanilide ne sont affectées dans leur molécule qu'après quelques heures, pendant ce même laps de temps l'N-chlorosulfonyl-benzanilide demeure pour ainsi dire inaltérée.

b) Action de l'eau bouillante : Une quantité pesée de dérivé N-chlorosulfonylé est traitée par 30 à 50 cm³ d'eau bouillante dans un ballon de 150 cm³ relié par un joint rodé à un réfrigérant à reflux. L'hydrolyse terminée, on laisse refroidir, dilue et titre par la soude caustique *n*/10, en présence de phénolphthaléine, les acides mis en liberté.

L'N-chlorosulfonyl-formanilide fond, passe en solution; après dix minutes d'ébullition l'hydrolyse est complète, par refroidissement la solution reste parfaitement limpide.

Substance pesée = 0,6440 g.; NaOH *n*/10 trouvée = 112,60 cm³.

La quantité de soude caustique *n*/10, calculée pour une hydrolyse correspondant à la scission de l'N-chlorosulfonyl-formanilide en formanilide, en acide chlorhydrique et en acide sulfurique, serait de 88,23 cm³. La formanilide a donc été scindée en aniline et en acide formique; produits qu'on

peut mettre également en évidence, respectivement, par diazotation et copulation pour l'aniline, par le chlorure mercurique pour l'acide formique.

L'*N*-chlorosulfonyl-acétanilide est altérée beaucoup plus lentement, la dissolution n'est complète qu'après une heure. L'hydrolyse conduit à l'aniline et aux acides chlorhydrique, sulfurique et acétique. L'acide acétique a été identifié par la formation d'oxyde de cacodyle, à partir d'oxyde arsénieux et du résidu obtenu après évaporation de la solution après neutralisation.

Substance pesée = 0,7148 g.; NaOH *n*/10 trouvée = 117,0 cm³. NaOH *n*/10 correspondant à la scission complète de la molécule avec formation d'acide acétique 122,19 cm³.

L'hydrolyse de l'*N*-chlorosulfonyl-benzanilide par l'eau bouillante, bien plus difficile, ne demande pas moins de 8 heures; elle est terminée lorsque la masse fondue au cours de la réaction se prend en masse (la benzanilide fondant à 161° se solidifie au fur et à mesure de sa formation). On maintient l'ébullition encore pendant une heure, on laisse refroidir et on filtre; on lave le précipité constitué par de la benzanilide, puis titre dans le filtrat les acides chlorhydrique et sulfurique.

Substance pesée = 0,4006 g.; NaOH *n*/10 trouvée = 40,70 cm³. NaOH *n*/10 calculée pour l'hydrolyse du groupement chlorosulfonyle : 40,74 cm³.

En effectuant l'hydrolyse de l'*N*-chlorosulfonyl-acétanilide par une solution de bicarbonate de sodium en quantité juste nécessaire pour neutraliser les acides chlorhydrique et sulfurique au fur et à mesure de leur formation, nous avons obtenu l'acétanilide, du chlorure et du sulfate de sodium.

b) Action des alcalis caustiques : La soude caustique de 10 0/0 hydrolyse, même à froid, l'*N*-chlorosulfonyl-formanilide avec formation de chlorure, de sulfate de sodium et de phénylcarbylamine reconnaissable à son odeur stupéfiante.

l'*N*-chlorosulfonyl-acétanilide en suspension dans la soude caustique décinormale est scindée à chaud en aniline, en chlorure, en sulfate et en acétate de sodium. L'*N*-chlorosulfonyl-benzanilide, dans ces mêmes conditions, s'altère plus lentement, on peut isoler de la benzanilide, du chlorure et du sulfate de sodium.

En pratiquant quantitativement l'action de la soude caustique normale ou décinormale sur la dissolution alcoolique froide des *N*-chlorosulfonyl-amides, l'hydrolyse s'arrête, en majeure partie du moins, à la phase du sulfamate. En titrant par exemple l'*N*-chlorosulfonyl-acétanilide, dissoute à froid dans l'alcool ordinaire, avec la soude normale jusqu'à réaction alcaline à la phénol-phtaléine nous avons obtenu les résultats suivants :

Subst. : 2,2488 gr.; $N\text{ cm}^3\text{ NaOH } n/1$ trouvés : 21,75 cm^3 ; $N\text{ cm}^3\text{ NaOH } n/1$ calculés, correspondant à la formation du sulfamate : 19,31 cm^3 .

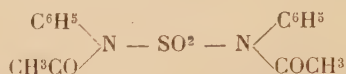
Nous avons donc 81 o/o de sulfamate, la différence correspond à l'*N*-chlorosulfonyl-acétanilide complètement hydrolysée.

En évaporant à sec la liqueur ainsi neutralisée, on obtient à côté d'un peu d'acétanilide, du sulfamate, du chlorure et du sulfate de sodium. Nous avons essayé d'isoler le sulfamate en traitant le résidu par de l'alcool absolu qui enlève l'acétanilide. On concentre le résidu en sulfamate par recristallisation dans des mélanges d'eau et d'alcool en proportions variables.

Nous n'avons pas encore réussi à préparer par cette voie le sulfamate de sodium à l'état de pureté⁽¹⁾. En remplaçant la soude par la baryte, on obtient le sulfamate de baryum également facilement soluble dans l'eau et présentant les mêmes difficultés pour être isolé à l'état de pureté.

(¹) Voir renvoi (¹) page 25.

Action des sodium-amides. — Dans le but de préparer la diacétylsulfanilide



obtenue en son temps par A. Wohl ⁽¹⁾, nous avons fait réagir, en milieu benzénique, 3,20 g. de sodium-acétanilide (1/50^e mol.-g.) sur 4,6 g. d'N-chlorosulfonyl-acétalimide (1/50^e mol.-g.). La sodium-acétanilide disparaît déjà à température ordinaire, en même temps que la masse de réaction se colore en jaune puis en brun. On élève la température jusqu'à 35-40°. Au bout de 2 heures on filtre, le précipité est constitué par du chlorure et du sulfite de sodium.

Après avoir éliminé sous vide l'excès du solvant, on obtient un résidu visqueux brun qui, essoré et lavé au benzène, fond à 108-112°, c'est l'acétanilide.

On aboutit également à l'acétanilide en traitant 2,10^e mol.-g. de sodium-acétanilide par 1/10^e mol.-g. seulement de chlorure de sulfuryle, entre — 5° et 0°. Après quelques heures, on laisse la température remonter jusqu'à 20°, puis abandonne une nuit le produit de réaction. Ce dernier, coloré, sent fortement le gaz sulfureux; après élimination du solvant on récupère l'acétanilide.

Si, vis-à-vis des agents exerçant une action hydrolysante (milieu aqueux), les dérivés N-chlorosulfonylés examinés subissent une scission plus ou moins complète, nous pouvons, par ailleurs, au moyen de réactions caractérisées par le milieu anhydre dans lequel elles sont exécutées, mettre en évidence une mobilité particulière de l'atome de chlore du radical chlorosulfonyle.

Cette mobilité de l'atome de chlore, qui est toujours accompagnée du départ du radical acyle, se manifeste en soumettant les N-chlorosulfonyl-amides soit à une élévation

(1) *Loc. cit.* (v. p. 6).

de température, soit à une ébullition prolongée avec l'alcool absolu, soit enfin, et d'une façon particulièrement nette, en traitant ces composés par l'ammoniac et par les amines.

Action de la chaleur. — En chauffant simplement les dérivés acétylés et benzoylés au delà de leur point de fusion, on constate la formation de chlorure d'acétyle, respectivement de chlorure de benzoyle, à côté de gaz sulfureux et d'un peu d'acide chlorhydrique.

Cette décomposition est vive, contrairement à celle du dérivé formylé qui, dans ces conditions, se comporte un peu différemment. La décomposition est lente, conduit à du gaz sulfureux, à de l'acide chlorhydrique et à un produit jaune non identifié.

Action de l'alcool. — Les N-chlorosulfonyl-amides, contrairement aux N-chlorosulfonyl-sulfonamides, sont scindées par l'alcool absolu avec élimination du radical acyle et formation d'acide chlorhydrique.

On chauffe à reflux 5 g. d'N-chlorosulfonyl-acétanilide dans 75 cm³ d'alcool absolu pendant 8 heures. Le réfrigérant est relié à un premier flacon laveur contenant un peu de nitrate d'argent, puis à un second renfermant une solution de fuchsine décolorée par le gaz sulfureux pour déceler l'acétaldéhyde éventuellement formée. Au bout de quelque temps apparaît un précipité de chlorure d'argent indiquant la formation d'acide chlorhydrique. Par contre il n'y a pas eu libération d'acétaldéhyde.

Après 8 heures, on arrête l'opération, soumet le produit de réaction à une distillation fractionnée sous pression ordinaire. Les premières gouttes passent à 77° et sont constituées par de l'acétate d'éthyle encore mélangé à un peu d'alcool.

L'excès d'alcool éliminé, on obtient un résidu huileux qui est distillé sous vide de 1 mm. de mercure. Entre 98° et 110° l'ébullition commence et des vapeurs viennent se condenser sur la paroi du ballon, mais en même temps le liquide semble subir une décomposition, devient pâteux, brunit fortement.

Pour ces raisons, et les quantités de dérivé N-chlorosulfonylé engagées dans la réaction étant assez faibles, nous n'avons pu saisir l'ester éthylique escompté :



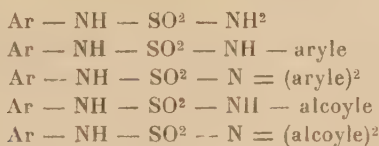
Action de l'ammoniac et des amines. — En soumettant les N-chlorosulfonyl-amides, en l'absence de toute trace d'humidité, à l'action de l'ammoniac ou des amines primaires et secondaires, le chlore du groupement chlorosulfonyle est éliminé en même temps que le radical acyle et on aboutit aux arylaminosulfonamides à côté des amides correspondantes, conformément au mécanisme de réaction exposé dans la partie théorique page 26. Ce résultat nous conduit à traiter dans le chapitre IV la préparation des arylaminosulfonamides.

CHÂPITRE IV

PRÉPARATION DES ARYLAMINOSULFONAMIDES

Les arylaminosulfonamides peuvent être dérivées de l'aminosulfonamide ou sulfamide : $\text{SO}_2 \begin{matrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$ (voir p. 27), substance mère difficilement accessible, et à laquelle nous avons déjà fait allusion dans un chapitre précédent (p. 49).

D'une manière générale, on obtient les arylaminosulfonamides en soumettant les N-chlorosulfonyl-amides à l'action d'ammoniac ou d'amines primaires et secondaires, en milieu anhydre, benzène ou éther suivant le cas. Il se forme en outre, l'amide et le chlorhydrate de la base engagée. Ce mode de préparation permet d'envisager l'obtention de toute une série d'arylamino-sulfonamides différentes, correspondant aux schémas :



Au cours de notre travail, seules ont été préparées jusqu'à présent :

1° la sulfanilide ou phénylamino-sulfonanilide de Wohl⁽¹⁾ :

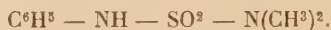


(1) A. WOHL, *B.*, 43, 3295 (1910).

2° la phénylaminosulfonamide, substance nouvelle :



3° la phénylaminodiméthylsulfonamide de Behrend ⁽¹⁾ :



Nous examinerons en premier lieu la phénylaminosulfonanilide que nous avons obtenue en traitant par l'aniline, soit l'*N*-chlorosulfonyl-formanilide, soit l'*N*-chlorosulfonyl-acétanilide, soit l'*N*-chlorosulfonyl-benzanilide.

Sulfanilide ou phénylaminosulfonanilide $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^2\text{N}^2\text{S}$.

Action de l'aniline sur :

a) l'*N*-chlorosulfonyl-formanilide : On ajoute à 4,40 g. (2/100^e mol.-g.) d'*N*-chlorosulfonyl-formanilide, dissous dans 50 cm³ de benzène anhydre, 7,0 g. (7/100^e mol.-g.) d'aniline fraîchement distillée, diluée par 25 cm³ de benzène. Aussitôt apparaît, à température ordinaire, un précipité blanc ; on abandonne le produit de réaction à lui-même pendant deux heures, on chauffe quelques minutes à 35-40° et on laisse refroidir.

On filtre. Le précipité, constitué par des aiguilles blanches, est identifié avec le chlorhydrate d'aniline. Le filtrat est traité par de l'acide chlorhydrique de 50 o en vue d'éliminer l'excès d'aniline, puis lavé à l'eau, et agité finalement avec une solution de soude caustique glacée de 50 o. Des essais antérieurs ont montré que cette technique était la meilleure pour séparer l'amide de la phénylaminosulfonanilide qui, très soluble dans la soude diluée, même à froid, passe intégralement en solution alcaline, alors que l'amide reste dissoute dans le solvant. On précipite la phénylaminosulfonanilide de sa solution par l'acide chlorhydrique et on récupère l'amide par évaporation du solvant.

(1) R. BEHREND, *Ann. der Chem.* 222, 117 (1883).

Dans le cas de l'*N*-chlorosulfonyl-formanilide nous avons obtenu après élimination du benzène, une huile visqueuse qu'il aurait fallu soumettre à une distillation sous vide pour identifier avec sûreté la formanilide. Nous n'avons pu le faire en raison des petites quantités de produit de départ.

La phénylaminosulfonanilide réprécipitée de sa solution alcaline par l'acide chlorhydrique est filtrée. Elle est recristallisée dans le chloroforme et se présente sous forme de rhomboèdres ayant un point de fusion constant de 114° , conforme à celui indiqué par Wohl.

Analyse. — Dosage d'azote. Subst. : 0,008994, N : 0,0010 cm³ (20°, 735 mm.); trouvé N o/o : 11,40. Calculé pour C¹²H¹²O²N²S : N o/o : 11,29.

b) l'*N*-chlorosulfonyl-acétanilide : On engage les mêmes quantités de réactifs que précédemment, la réaction dans le cas de l'*N*-chlorosulfonyl-acétanilide n'a pas lieu à température ordinaire, du moins au bout d'un temps assez court; on chauffe donc le mélange aux environs de 50-60° pendant deux heures, puis on l'abandonne une nuit à température ordinaire. On filtre le chlorhydrate d'aniline formé soit 2,4 g.

La phénylaminosulfonanilide brute séparée (4,1 g.) est recristallisée dans le chloroforme point de fusion 113° (3,3 gr.).

Par ailleurs on récupère 0,7 g. d'acétanilide point de fusion $112-113^{\circ}$.

Les rendements en phénylaminosulfonanilide s'élèvent à 71,70 o/o.

c) l'*N*-chlorosulfonyl-benzanilide : l'*N*-chlorosulfonyl-benzanilide réagit avec l'aniline mais plus lentement que les deux dérivés examinés précédemment. La réaction ne s'amorce qu'à 60-70° et n'est complète qu'après 2 heures à 2 heures et demie. On obtient du chlorhydrate d'aniline, de la phénylaminosulfonanilide et de la benzanilide, les rendements sont plus déficitaires que dans le cas de l'acétanilide.

Phénylaminosulfonamide $C^6H^5O^2N^2S$ où $C^6H^5.NH.SO^2.NH^2$

Action de l'ammoniac sur : l'*N*-chlorosulfonyl-acétanilide :

On dissout dans 200 cm³ d'éther anhydre 6,0 g. de ce dérivé, qui, seul parmi les *N*-chlorosulfonyl-amides, a été mis en réaction jusqu'à présent avec l'ammoniac. On fait passer dans la solution éthérée, refroidie à 0°, un courant lent de gaz ammoniac, séché sur de la chaux sodée. Au bout de quelques instants, précipitent des flocons blancs. Après 2 heures, on arrête l'opération et on filtre le précipité constitué par du chlorure d'ammonium.

Le filtrat est évaporé sous vide, il reste finalement des paillettes enrobées d'une substance visqueuse qu'on reprend par un peu de chloroforme. On filtre, le produit brut de point de fusion 83-87° est recristallisé dans le chloroforme jusqu'à point de fusion constant. On obtient de magnifiques paillettes à reflets nacrés fondant à 108,5-109°.

La teneur en azote et en soufre de ce dérivé cadre avec celle de la phénylaminosulfonamide $C^6H^5 - NH - SO^2 - NH^2$.

Analyse. — Dosage d'azote. Subst. : 0,00422 g.; N : 0,0608 cm³ (18°, 743 mm.); N o/o : 16,51 (Dosage de soufre. Subst. : 0,1617 gr. SO²Ba : 0,2250 gr.; S o/o : 19,10.

Calculé pour $C^6H^5 - NH - SO^2 - NH^2$: N o/o : 16,28 ; S o/o : 18,60.

Calculé pour $C^6H^5 - N \begin{cases} COCH^3 \\ SO^2 - NH^2 \end{cases}$: N o/o : 13,08 ; S o/o : 14,95.

Trouvé : N o/o : 16,51 ; S o/o : 19,10.

La phénylaminosulfonamide est très soluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther, le benzène, moins dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Sa solution aqueuse ne donne aucun précipité avec le chlorure de baryum ; elle n'est pas hydrolysée par ébullition avec la soude diluée. Chauffée dans un tube à essai, elle se décompose en donnant de l'ammoniaque, de l'aniline et un produit coloré en violet.

Il ne nous a pas été possible jusqu'à présent de saisir l'acétamide qui doit s'être formée dans la réaction avec l'ammoniac, si on admet pour cette réaction le même mécanisme qu'avec l'aniline. En faisant réagir par contre la diméthylamine au lieu d'ammoniac, nous avons pu isoler la diméthylacétamide qui accompagne la phénylaminodiméthylsulfonamide.

Phénylaminodiméthylsulfonamide



Action de la diméthylamine sur : l'N-chlorosulfonylacétanilide. — On ajoute, par petites portions, à 5,0 g. de ce dérivé dissous dans 150 cm³ d'éther anhydre refroidi à — 5°, 3 g. de diméthylamine diluée par 50 cm³ d'éther à — 5° également. La réaction se produit immédiatement. Après 1 heure, on filtre le chlorhydrate de diméthylamine, puis on évapore l'excès d'éther ; on obtient une huile qu'on distille sous vide. A 62°, sous 13 mm., passe un liquide incolore sentant légèrement la diméthylamine, et qui n'est autre que la diméthylacétamide.

L'acide sulfurique concentré décompose ce produit avec formation d'acide acétique et de diméthylamine qu'on libère du sulfate formé, par addition de soude.

Analyse. — Dosage d'azote. Subst. : 0,006534 g., N : 0,0940 cm³ (18°, 732 mm.) ; trouvé N o/o : 16,25. Calculé pour CH³ — CO — N = (CH³)₂ N o/o : 16,09.

Après séparation de la diméthylacétamide, il reste dans le ballon à distiller une huile visqueuse, brune, qui reprise par l'éther se prend en une masse cristalline, pâteuse, qu'on essore. Le produit brut est recristallisé dans le tétrachlorure de carbone jusqu'à point de fusion constant : 83-84° ; ce produit est identique à la phénylaminodiméthylsulfon-

amide que Behrend ⁽¹⁾ a préparée par action de l'aniline sur l'N-chlorosulfonyl-diméthylamine.

Analyse. — Dosage d'azote. Subst. : 0,006262 g., N : 0,0775 cm³ (21°, 735 mm.) ; trouvé N o/o : 13,90. Calculé pour C⁸H¹²O²N²S : N o/o : 14,00.

Nous complétons les indications de Behrend en signalant que la phénylaminodiméthylsulfonamide cristallise en rhomboédres du tétrachlorure de carbone. Elle est soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. Elle n'est pas hydrolysée par la soude caustique diluée à l'ébullition. Sous l'action de la chaleur elle subit une destruction complexe conduisant à l'aniline.

L'étude détaillée des propriétés de la phénylaminosulfonamide et de la phénylaminodiméthylsulfonamide, étude que nous effectuerons en nous inspirant des résultats de Wohl ⁽²⁾ (formation de sels avec les alcalis, acétylation, nitrosation, halogénéation, copulation avec les diazos), ainsi que la préparation de quelques nouveaux termes de cette série fera l'objet d'un travail spécial.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, p. 67.

⁽²⁾ *Loc. cit.*, p. 6.

CHAPITRE V

ACTION CHLORURANTE DU CHLORURE DE SULFURYLE

Nous décrirons en premier lieu les essais relatifs à l'acétanilide que nous avons étudiée d'une façon particulièrement détaillée pour les raisons déjà exposées dans la partie théorique (p. 9), pour passer ensuite à l'examen succinct des différentes amides et sulfonamides essayées.

Nous avons groupé les résultats de nos essais de chloruration dans un tableau qui figure à la fin de ce chapitre.

Nos essais ont porté en général sur $1/25^e$ ou $1/20^e$ mol.-g. d'amide ou de sulfonamide qu'on soumet à l'action de 1, 2, 3, 4 équivalent-grammes de chlorure de sulfuryle.

Les expériences sont effectuées dans un ballon de 500 à 700 cm³, muni d'un agitateur à joint de mercure, d'une boule à brome, d'un réfrigérant pourvu d'un tube à chlorure de calcium pour empêcher toute entrée d'humidité.

Acétanilide.

I. *Température inférieure à 0°.* — A cette température, nous n'avons pu obtenir, avec de mauvais rendements d'ailleurs, que la p-chloracétanilide, qu'on sépare de l'acétanilide inaltérée par traitement à l'eau bouillante. Nous n'avons pu constater dans ces conditions la formation ni d'o-chloracétanilide, ni de chloramine.

II. *Température ordinaire 20°-22°.* — α) dans le tétrachlorure de carbone.

*1 mol.-g. d'acétanilide,
1 mol.-g. de chlorure de sulfuryle.*

On met en suspension dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone, 5 g. d'acétanilide (environ 1/25^e mol.-g.) et on ajoute goutte à goutte 5 g. de chlorure de sulfuryle (1/25^e mol.-g.) dissous dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone. En opérant dans un thermostat réglé à 20°, on peut noter une élévation de la température qui passe de 20°5 à 22°, pour retomber à 21° à la fin de l'opération.

Après 2 heures, on arrête l'agitation, l'acétanilide en paillettes s'est transformée en grumeaux, la masse de réaction sent fortement le gaz sulfureux et libère des fumées blanches d'acide chlorhydrique. On filtre le contenu du ballon, le précipité (4 g.) lavé et séché fond à 140-150°. Le filtrat est agité avec de l'eau jusqu'à disparition de la réaction acide, il précipite dans les eaux de lavage 0,05 g. d'un produit fondant à 170° identifié avec la p-chloracétanilide (P. F. 174°).

Le tétrachlorure de carbone donne après évaporation, une huile conduisant par refroidissement à des aiguilles enrobées par une masse résineuse qui, filtrées et lavées au tétrachlorure de carbone fondent à 72-77° (0,18 g.). Ces aiguilles sont constituées par de l'o-chloracétanilide mais assez impure (P. F. o-chloracétanilide : 87-88°); recristallisées dans la ligroïne elles fondent à 77-81°, point de fusion qui ne s'élève pas sensiblement même après plusieurs recristallisations, soit dans la ligroïne, soit dans l'acide acétique à 50 o/o. Cependant le point de fusion d'un mélange en proportions égales du produit de point de fusion 77-81° et d'o-chloracétanilide préparée par une voie différente est moyen entre celui de notre dérivé et celui de l'o-chloracétanilide pure, il est en effet de 75-85°. Nous avons déterminé d'autre part la teneur en chlore de ces aiguilles.

Analyse. — Dosage de chlore. Subst. : 0,1465 g., ClAg : 0,1066 g.; trouvé : Cl o/o : 18,00. Calculé pour C⁸H⁷ONCl : Cl o/o : 20,95.

Nous avons tout lieu de supposer que l'o-chloracétanilide fondant à 77-81° est encore mélangée à un peu d'acétanilide dont la solubilité dans l'alcool, dans l'acide acétique dilué, dans le tétrachlorure de carbone est comparable à celle de l'o-chloracétanilide dans ces solvants. Comme nous le verrons plus loin, l'o-chlorformanilide et l'o-chlorbenzanilide sont plus facilement accessibles à l'état de pureté, en raison de leur solubilité différente de celle de l'acylamime non chlorée, dans la ligroïne ou l'alcool par exemple.

Pour séparer dans le précipité de point de fusion 140-150°, les produits chlorés obtenus, de l'acétanilide non transformée, on traite ce précipité par un peu d'eau bouillante et filtre à chaud. Pour 3 g. de produit brut traités par 30 cm³ d'eau bouillante, on obtient 2,25 g. d'un résidu fondant à 160° qui présente, après deux recristallisations dans l'acide acétique, un point de fusion constant de 173-174°; c'est celui de la p-chloracétanilide.

Analyse. — Dosage de chlore. Subst. : 0,0632 g., ClAg : 0,0534 g.; trouvé : Cl o/o : 20,90. Calculé pour C⁸H⁸ONCl : Cl o/o : 20,95.

Dans le filtrat précipité, après refroidissement, un produit cristallisé en paillettes (0,65 g.) fondant à 113°, qui est de l'acétanilide inaltérée.

Les rendements de l'opération sont les suivants : 66 o/o de p-chloracétanilide, environ 3 o/o d'o-chloracétanilide (P. F. : 77-81°), il reste 18,8 o/o d'acétanilide inaltérée, la différence est constituée par des pertes.

1 mol.-g. d'acétanilide, 2 mol.-g. de chlorure de sulfuryle.

Un deuxième essai est effectué exactement dans les mêmes conditions en employant 2 mol.-g. de chlorure de sulfuryle pour 1 mol.-g. d'acétanilide. On obtient alors :

4,85 g. de produit brut (précipité au cours de la réaction)

fondant à 160°; 3 g. de ce dernier, traités par l'eau bouillante fournissent :

2,62 g. de p-chloracétanilide P. F. : 170°
et 0,27 g. d'acétanilide P. F. : 112°.

Par ailleurs, on récupère 0,30 g. d'o-chloracétanilide impure fondant à 75-79°.

Les rendements sensiblement améliorés sont les suivants : 84 o/o de p-chloracétanilide, environ 6 o/o d'o-chloracétanilide (P. F. : 75-79°), il reste 4,5 o/o d'acétanilide inaltérée.

β) en milieu de chloroforme.

1 mol.-g. d'acétanilide, 1 mol.-g. de chlorure de sulfuryle.

10 g. d'acétanilide (2/25° mol.-g.) sont dissous dans 150 cm³ de chloroforme, on ajoute goutte à goutte 10 g. de chlorure de sulfuryle (2/25° mol.-g.) dans 50 cm³ du même solvant. La réaction est plus vive que dans le cas précédent, la température monte à 29°, on la ramène à 21°. Dès le début, le chloroforme se colore en jaune par suite d'une dissociation du chlorure de sulfuryle en chlore et en gaz sulfureux; puis la coloration diminue d'intensité et au bout d'une heure, on observe la formation d'un précipité.

Après 2 heures, on arrête l'opération, filtre le contenu du Soxhlet. Le précipité (a) lavé au chloroforme et séché (3,45 g.) fond à 145-152°; le chloroforme est agité avec de l'eau jusqu'à disparition de la réaction acide, il précipite dans les eaux de lavage 3,52 g. de cristaux (b) fondant à 168-170°.

L'extrait chloroformique, séché, est évaporé sous vide; le résidu (c) obtenu est traité par 50 cm³ de tétrachlorure de carbone, à 35-40°. Le précipité séparé par filtration, est constitué par un mélange de p-chloracétanilide et d'acétanilide inaltérée, l'o-chloracétanilide et un peu d'acétanilide restant dissous dans le filtrat. Après avoir évacué le tétrachlorure de

carbone sous vide, il reste 1.30 g. d'un produit (*d*) fondant à 65-68°.

Les précipités de points de fusion supérieurs à 100° sont réunis et traités par l'eau bouillante; on obtient ainsi 6,3 g. de p-chloracétanilide, P. F. : 169-170° et 0,55 g. d'acétanilide inaltérée, P. F. : 108-110°.

Le même processus appliqué aux précipités de points de fusion inférieurs à 100° conduit à quelques centigrammes d'acétanilide non transformée, à côté d'une masse fondue brune (1,20 g.), P. F. : 65-70°.

Comme précédemment, on ne peut isoler l'o-chloracétanilide à l'état de pureté absolue; après recristallisation dans la ligroïne, la masse fondue brune se présente sous forme de belles aiguilles fondant à 75-81°.

Les rendements s'élèvent à : 63 o/o en p-chloracétanilide, environ 10 o/o en o-chloracétanilide (P. F. : 75-81°), il reste 5,5 o/o d'acétanilide inaltérée.

1 mol.-g. d'acétanilide, 2 mol.-g. de chlorure de sulfuryle.

Un deuxième essai est effectué en faisant réagir 4/25^e mol.-g. de chlorure de sulfuryle (20 g.) sur 2/25^e mol.-g. d'acétanilide (10 g.). Dans ces conditions, on observe les mêmes phénomènes que précédemment, cependant.

a) La quantité et la pureté du précipité formé au cours de la réaction augmentent : 4,30 g., P. F. : 155-160°.

b) On récupère dans les eaux de lavage du chloroforme, 2,20 g. de cristaux fondant à 169°;

c) L'extrait chloroformique évaporé sous vide, on obtient un résidu qui, traité par le tétrachlorure de carbone, présente un point de fusion de 110-142° (2 g.);

d) L'élimination du tétrachlorure de carbone conduit à 1,50 g. d'un produit fondant à 67-70°.

Par traitement à l'eau bouillante, le produit brut (*a*) n'abandonne que quelques centigrammes d'acétanilide, alors

que dans le résidu (c) (P. F. : 110-142°) on sépare 0,30 g. d'acétanilide, P. F. : 108-110° et 1,55 g. de p-chloracétanilide, P. F. : 169-170°.

Le produit (d) soumis à l'action de l'eau bouillante permet d'obtenir un peu d'acétanilide et 1,35 g. d'o-chloracétanilide (P. F. : 70-75°).

Les rendements sont les suivants : 80,5 o/o de p-chloracétanilide, environ 13,5 o/o d'o-chloracétanilide. Il reste très peu d'acétanilide inaltérée : 3 o/o.

III. A 60-70°. — α) Dans le tétrachlorure de carbone.

1 mol.-g. d'acétanilide, 2 mol.-g. de chlorure de sulfuryle.

Nous avons mis en suspension 10 g. d'acétanilide (2/25^e mol.-g.) dans 150 cm³ de tétrachlorure de carbone, puis nous avons ajouté goutte à goutte 20 g. de chlorure de sulfuryle (4/25^e mol.-g.) dissous dans 50 cm³ du même solvant. Après l'addition du chlorure de sulfuryle, en chauffant légèrement, la masse jaunit et d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique se dégagent. Les grumeaux qui étaient en suspension passent peu à peu en solution au fur et à mesure que la température s'élève. Après quelque temps, le précipité a complètement disparu, la solution est devenue incolore et le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé.

Après 2 heures de chauffage à 60-70°, on arrête l'opération. Après avoir évacué sous vide le tétrachlorure de carbone, on obtient un produit fondant à 112°, rosissant à l'air. Ce dernier, soumis à l'action de l'eau bouillante fond, et rougit fortement. On décante, par refroidissement 0,45 g. d'aiguilles de point de fusion 120-130° précipitent dans la solution.

N'ayant pu mettre en évidence par cristallisation fractionnée les dérivés monochlorés éventuellement formés, nous nous sommes contentés de recristalliser dans l'alcool la masse fondue rose, jusqu'à point de fusion constant.

Après deux recristallisations, nous avons obtenu un composé de point de fusion $142.5-143^{\circ}$ conforme à celui de la 2-4 dichloracétanilide (P. F. : 143°).

Analyse. — Dosage de chlore. Subst. : 0,2074 g., ClAg : 0,2971 g.; trouvé : Cl o/o : 35,40. Calculé pour $C^8H^7ONCl^2$: Cl o/o : 34,80.

*1 mol.-g. d'acétanilide,
3 mol.-g. de chlorure de sulfuryle.*

En opérant comme précédemment, on obtient sur 2/25^e mol.-g. d'acétanilide après évacuation sous vide du tétrachlorure de carbone, 13,80 g. d'un produit rougissant à l'air de point de fusion $120^{\circ}-125^{\circ}$ qui, recristallisé dans l'alcool, fond à $135-137^{\circ}$.

Si au lieu d'évaporer sous vide l'excès de solvant, on abandonne une nuit le mélange de réaction refroidi à 0° , il précipite 11,4 g. d'un composé fondant à $125-128^{\circ}$.

Le tétrachlorure de carbone est agité avec de l'eau puis séché. Evaporé sous vide, il laisse un résidu (3,1 g.) fondant à $115-120^{\circ}$ et rougissant à l'air.

*1 mol.-g. d'acétanilide,
4 mol.-g. chlorure de sulfuryle.*

Les rendements en produit dichloré sont nettement améliorés en employant 4 mol.-g. de chlorure de sulfuryle pour 1 mol.-g. d'acétanilide. On obtient en partant de 2/25^e mol.-g. 12,3 g. d'un produit fondant à $128-132^{\circ}$. Le tétrachlorure de carbone lavé et séché, conduit à 2,1 g. d'un résidu fondant à $120-125^{\circ}$, rougissant à l'air.

Le précipité et le résidu sont réunis et dissous dans la quantité minima d'acide acétique glacial, à chaud. On verse cette solution sur de l'eau glacée, il précipite 12,6 g. d'un produit exempt de l'impureté rose (P. F. : $136-138^{\circ}$) et con-

stitué presque exclusivement par de la 2-4 dichloracétanilide, ainsi qu'en témoigne le dosage de chlore suivant :

Analyse. — Dosage de chlore. Subst. : 0,1872 g. ; ClAg : 0,2586 g. ; trouvé : Cl o/o : 34,17. Calculé pour $C^8H^7ONCl^2$: Cl o/o : 34,80.

Le rendement en 2-4 dichloracétanilide calculé par rapport à l'acétanilide engagée s'élève à 82,25 o/o.

β) En milieu de chloroforme.

*1 mol.-g. d'acétanilide,
4 mol.-g. chlorure de sulfuryle.*

2/25^e mol.-g. d'acétanilide étant presque entièrement dissoute dans la quantité de chloroforme employé (200 cm³ comme dans les expériences précédentes), la réaction est plus vive qu'en milieu de tétrachlorure de carbone. Après deux heures d'ébullition, on arrête l'opération, laisse reposer une nuit le mélange de réaction refroidi à 0°. Il précipite 2,45 g. de cristaux fondant à 140-141°.

Le chloroforme agité avec de l'eau puis séché, est évaporé sous vide. On obtient un résidu (12,7 g.) de point de fusion 125-130°, rougissant à l'air. Ce dernier, soumis au traitement à l'acide acétique glacial décrit plus haut, conduit finalement à 10,5 g. d'un composé fondant à 138-140°, c'est la 2-4 dichloracétanilide. Les rendements sont de 85 o/o.

Formanilide.

1. *Température inférieure à 0°.* — On dissout 6 g. de formanilide (1/20^e mol.-g.) dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone. En refroidissant la solution à -5° dans un thermostat, la formanilide précipite sous forme d'une bouillie épaisse, on ajoute alors, goutte à goutte, 6,7 g. (1/20^e mol.-g.) de chlorure de sulfuryle dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone sans observer une élévation de température.

Après 4 heures d'agitation, on verse sur de l'eau glacée le produit de réaction très gélatineux et filtrant difficilement.

Dans les eaux de lavage précipitent des cristaux (2 g.) fondant à 95-98°. Ces derniers après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone sont identifiés avec la p-chlorformanilide point de fusion : 102°.

L'extrait de tétrachlorure de carbone séché et évaporé sous vide fournit une huile visqueuse de laquelle nous n'avons rien pu extraire.

II. *Température ordinaire de 20°*. — Une solution de 6 g. de formanilide dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone, maintenue à la température de 20° dans un thermostat, est traitée par une quantité équimoléculaire de chlorure de sulfuryle dilué par 50 cm³ de tétrachlorure de carbone. Il se produit une élévation de température très notable qui passe de 20° à 27°; la solution d'abord limpide se trouble au fur et à mesure de l'addition du chlorure de sulfuryle. Après 2 heures, on arrête l'opération, filtre le contenu du Soxhlet. Le précipité lavé et séché (3,5 g.) fond à 85-95°, il rougit à l'air. Après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, il se présente sous forme d'écailles de point de fusion constant 102-102°5, c'est la p-chlorformanilide (P. F. : 102°).

Analyse. — Dosage de chlore. Subst. : 0,1279 g. ; ClAg : 0,1188 g. ; trouvé : Cl o/o : 22,98. Calculé pour C⁷H⁶ONCl : Cl o/o : 22,83.

Le filtrat est agité avec de l'eau jusqu'à disparition de la réaction acide, puis séché. Il laisse, après évacuation sous vide de l'excès de solvant, un résidu coloré en jaune qui, après recristallisation dans la ligroïne en présence de noir animal, est en partie décoloré et fond à 63-65°.

Après une deuxième recristallisation dans le même solvant, on obtient ce composé, sous forme de belles écailles, fondant à 71-73° constituées par de l'o-chlorformanilide encore assez impure. Cette dernière, dont la teneur en chlore cadre à quelques pour cent près avec celle de l'o-chlorform-

nilide pure (P. F. : 77°), n'a pu être obtenue à l'état de pureté complète.

Analyse. — Dosage du chlore. Subst. : 0,0571 g.; ClAg : 0,0501 g.; trouvé : Cl o/o : 21,71. Calculé pour C^7H^6ONCl : Cl o/o : 22,83.

Les rendements, très faibles en dérivé o-chloré, sont environ de 45 o/o en dérivé p-chloré.

III. A $60-70^{\circ}$. — On ajoute goutte à goutte à une solution de 6 g. (1/20^e mol.-g.) de formanilide dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone, 20 g. (3/20^e mol.-g.) de chlorure de sulfuryle dans 25 cm³ du même solvant. La température monte aussitôt et des fumées d'acide chlorhydrique se dégagent. On chauffe doucement la masse de réaction qui jaunit légèrement, puis on porte le solvant à l'ébullition. Après une heure, le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé et il précipite de grandes aiguilles dans la solution. On laisse refroidir, filtre au bout d'une nuit. Le précipité lavé et séché (9 g.) est recristallisé une première fois dans le tétrachlorure de carbone. Le produit obtenu (6,3 g.) fondant à $145-148^{\circ}$ est de la 2-4 dichlorformanilide assez impure dans laquelle nous avons dosé le chlore.

Analyse. — Dosage de chlore. Subst. : 0,1601 g.; ClAg : 0,2347 g.; trouvé : Cl o/o : 36,30. Calculé pour C^7H^6ONCl : Cl o/o : 37,37.

Une deuxième cristallisation dans l'alcool conduit à la 2-4 dichlorformanilide à l'état de pureté, de point de fusion constant $153-153^{\circ}5$. Le rendement en 2-4 dichlorformanilide est de 65 o/o.

Benzanilide.

Comme nous l'avons fait remarquer dans la partie théorique du présent travail, p. 14, la benzanilide, comparée aux deux précédentes acylamines est beaucoup moins réactive vis-à-vis du chlorure de sulfuryle.

I. A 20° . — A cette température, en opérant avec des quantités équimoléculaires de réactifs ($1/20^{\circ}$ mol.-g.), la benzanilide, en suspension dans le tétrachlorure de carbone, n'entre pour ainsi dire pas en conflit avec le chlorure de sulfuryle. Après 6 heures d'agitation, le produit de réaction qui a gardé son aspect primitif est filtré. Le précipité recueilli, fondant à $151-152^{\circ}$ (benzanilide P. F. : 161°) ne renferme que des traces de dérivé chloré.

II. A 35° . — L'opération étant conduite dans les mêmes conditions que précédemment, on constate qu'après l'addition du chlorure de sulfuryle, la benzanilide en paillettes se transforme peu à peu en grumeaux. Après 4 heures, on arrête l'agitation, laisse refroidir, filtre. On obtient 9 g. d'un précipité, fondant à $168-172^{\circ}$, constitué par un mélange de benzanilide et de p-chlorbenzanilide, qui, par recristallisation dans l'alcool, fournit 7,0 g. d'aiguilles de point de fusion $176-181^{\circ}$, identifiées avec la p-chlorbenzanilide (P. F. : 184°).

L'extrait de tétrachlorure de carbone agité avec de l'eau puis séché, est évaporé sous vide, il reste un liquide sirupeux qui, traité par un peu de tétrachlorure de carbone et refroidi, laisse déposer des aiguilles. Celles-ci filtrées et lavées avec très peu d'alcool fondent à $76-80^{\circ}$ (0,55 g.), recristallisées dans l'alcool elles conduisent à un produit de point de fusion $97-97^{\circ}5$, identifié avec l'o-chlorbenzanilide (P. F. : 99°).

Analyse : Dosage de chlore. Subst. : 0,0935 g., ClAg : 0,0587 g. ; trouvé : Cl o/o : 15,52. Calculé pour $C^{13}H^{10}ONCl$: Cl o/o : 15,37.

Les rendements s'élèvent à 60 o/o en p-chlorbenzanilide, à 4 o/o en o-chlorbenzanilide.

III. A 70° . — La monochloruration de la benzanilide est encore plus rapide à $60-75^{\circ}$. On ajoute goutte à goutte, à une suspension de 10 g. ($1/20^{\circ}$ mol.-g.) de benzanilide dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone, 13,5 g. ($2/20^{\circ}$ mol.-g.)

de chlorure de sulfuryle dans 50 cm³ du même solvant. On chauffe doucement. Au fur et à mesure que la température s'élève, le dégagement d'acide chlorhydrique s'accroît ; il cesse après 2 heures de chauffage du tétrachlorure de carbone à l'ébullition. On laisse alors refroidir le produit de réaction et on filtre. Le précipité lavé et séché (8,0 g.) fond à 180-181°, recristallisé dans l'alcool, il présente un point de fusion constant de 184-184,5°, c'est celui de la p-chlorbenzanilide.

Analyse : Dosage de chlore. Subst. : 0,1895 g. ClAg : 0,1167 g. ; trouvé : Cl o/o : 15,24. Calculé pour C¹³H¹⁰ONCl : Cl o/o : 15,37.

Rendement en p-chlorbenzanilide : 70 o/o.

L'évaporation sous vide du tétrachlorure de carbone fournit une huile visqueuse qui, après plusieurs jours seulement, se prend en une masse résineuse, dont nous n'avons rien pu extraire.

Il est à noter que, plus la température à laquelle est effectuée la chloruration est élevée, plus le résidu résultant de l'évaporation du tétrachlorure de carbone est visqueux. C'est ainsi qu'en opérant à 40-45°, au lieu de 35°, on ne peut obtenir, et avec beaucoup de difficultés, que très peu d'o-chlorbenzanilide.

Par ailleurs, nous n'avons pas réussi à introduire un deuxième atome de chlore dans le noyau de la benzanilide même par action du chlorure de sulfuryle sans solvant, sur cette acylamine. On obtient dans ces conditions le dérivé monochloré.

p-toluène-sulfonanilide.

Les sulfonarylamides se comportent, vis-à-vis du chlorure de sulfuryle, à peu de chose près, comme la benzanilide. Elles ne sont affectées à froid que très lentement et ne conduisent qu'aux dérivés monochlorés correspondants. L'ani-

lide et l'o-toluidide sont transformées en o'-chloranilide et en p'-chlor-o-toluidide.

I. A 20°. — Une solution de 10 g. (1/25^e mol.-g.) de p-toluène sulfonanilide dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone, maintenue à 20° dans un thermostat, est traitée par 10.80 g. 2/25^e mol.-g.) de chlorure de sulfuryle, sans qu'on observe aucune élévation de température. Après 30 heures, on arrête l'opération, puis agite avec de l'eau la solution de tétrachlorure de carbone jusqu'à disparition de la réaction acide. L'excès de solvant éliminé, on obtient un produit visqueux, qui, après addition d'un peu d'alcool, se prend en une masse cristalline qu'on essore (7,0 g., P. F. : 95-97°). Le produit obtenu, recristallisé dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant 105°, est identifié avec l'o'-chlor-p-toluène sulfonanilide. Les rendements en produit pur sont mauvais.

Analyse : Dosage de chlore. Subst. : 0,2399 g., ClAg : 0,1205 g. : trouvé : Cl o/o : 12,43. Calculé pour C¹³H¹²O²NSCl : Cl o/o : 12,61.

II. A 70°. — A cette température, en opérant avec un excès de chlorure de sulfuryle (4/25^e mol.-g. pour 1/25^e mol.-g. d'anilide dissoute dans 75 cm³ de tétrachlorure de carbone), l'altération de l'anilide se manifeste par un dégagement d'acide chlorhydrique. Après 8 heures de chauffage du solvant à l'ébullition, on arrête l'opération, évapore sous vide l'excès de tétrachlorure de carbone et de chlorure de sulfuryle. Le résidu obtenu est une huile visqueuse qui, reprise par un peu d'alcool et abandonnée une nuit, fournit 7,0 g. d'un produit cristallisé fondant à 85-93°. Après deux recristallisations dans l'alcool, on obtient un dérivé de point de fusion constant 105°, conforme à celui de la o'-chlor-p-tolène-sulfonanilide (1).

Dans ces conditions nous n'avons pu saisir le dérivé

(1) D. R. P., 157859 (1905).

Produits de chloration des amides et sulfonamides par le chlorure de sulfuryle.

Amides et Sulfonamides 1 mol.	T°	Solvant	mol. SO_2Cl_2	Dérivé chloré obtenu	P. F. du dérivé obtenu	P. F. du dérivé pur	Rendements
Formanilide 	26°	CCl_4	1	 	85-95°	102°	45 o/o
	70°	CCl_4	3	 	145-148°	154°	65 o/o
	0°	CCl_4	1	 	88-140°	174°	mauvais
				 	169°	174°	66 o/o
		CCl_4	1	 	77-81°	87°	3 o/o
Acétanilide	20°		2	p-	170°	174°	84 o/o
				o-	75-79°	87°	6 o/o

<chem>CC1=CC=CC=C1NC(=O)C2=CC=CC=C2</chem>				p-		169-170°	174°	63 o/o
	CHCl ³			o-		75-81°	87°	10 o/o
				p-		169-170°	174°	80,5 o/o
				o-		70-75°	87°	13,5 o/o
<chem>CC1=CC=CC=C1NC(=O)C2=CC=CC=C2</chem>					Cl-  -NH-CO-CH ₃	138-140°	143°	82 o/o
		70°			id.	139-141°	id.	85 o/o
					aucune chloruration			
		20°						
<chem>CC1=CC=CC=C1NC(=O)C2=CC=CC=C2</chem>					Cl-  -NH-CO-C ⁶ H ₅ (p-)	176-181°	184°	60 o/o
		35°			 -NH-CO-C ⁶ H ₅ (o-)	76-80°	99°	4 o/o
		70°			p-	180-181°	184°	70 o/o
<chem>CC1=CC=CC=C1NC(=O)C2=CC=CC=C2</chem>								
		20°			o'-	95-97°	105°	mauvais
		70°			o'-	85-93°	105°	60 o/o
<chem>CC1=CC=CC=C1NC(=O)C2=CC=CC=C2</chem>					p'-	138-141°	143°	mauvais
		20°			id.	132-138°	id.	60 o/o
		70°						

p'- éventuellement formé. Rendement en dérivé o'-chloré : 60 o/o environ.

p-toluène sulfon-o-toluidide.

I. A 20°. — Une solution saturée de 6 g. d'o-toluidide dans le tétrachlorure de carbone est traitée par 15 g. de chlorure de sulfuryle; au bout d'une journée, il se sépare de magnifiques cristaux (1,3 g.) fondant à 138-141°. Après recristallisation dans l'alcool, ils présentent un point de fusion constant de 143°. C'est précisément celui de la p'-chlor-p-tuolène-sulfon-o-toluidide préparée par Schuloff, Pollak et Riesz (¹).

II. A 70°. — En chauffant à reflux pendant 1 heure une solution de 12 g. d'o-toluidide (1/25^e mol.-g.) et de 21 g. de chlorure de sulfuryle (4/25^e mol.-g.) dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone, on obtient, après évaporation sous vide de l'excès de solvant, un résidu qui, recristallisé dans l'alcool, fournit 8 g. de dérivé p-chloré fondant à 132-135°. Rendement en dérivé p'-chloré : 60 o/o environ.

Analyse : Dosage de chlore. Subst. : 0,1932 g., ClAg : 0,0942 g. ; trouvé : Cl o/o : 12,06. Calculé pour : C¹⁴H¹⁴O²NSCl : Cl o/o : 12,01.

(¹) B., 62, 1846 (1929).

CONCLUSION

1° Le chlorure de sulfuryle agit comme chlorure de l'acide chlorosulfonique sur les arylamides et sur les sulfonarylamides à l'état de dérivés métalliques, en donnant naissance aux N-chlorosulfonyl-amides et aux N-chlorosulfonyl-sulfonamides, qui n'étaient pas encore connues.

Les dérivés métalliques des arylamides peuvent être remplacés, le cas échéant, par les composés organomagnésiens.

2° Le chlorure de sulfuryle agit exclusivement comme agent chlorurant sur ces mêmes arylamides ou sulfonarylamides qui se trouvent être mono- ou dichlorées dans le noyau aryle, lorsqu'elles sont engagées telles quelles dans la réaction.

Dans les dérivés monochlorés des arylamides, l'atome de Cl est orienté d'une façon dominante en p- et d'une façon accessoire en o-. Par contre, l'inverse semble se produire dans le cas des sulfonarylamides, particulièrement dans celui de la p-toluènesulfonanilide, qui n'a conduit jusqu'à présent qu'à l'o'-chlor-p-toluènesulfonanilide.

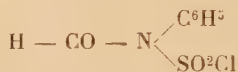
La mono- ou la dichloruration dépend essentiellement de la nature du radical acidyle de l'amide. Les dérivés formylés et acétylés permettent d'obtenir les composés 2-4 dichlorés, alors que les dérivés benzoylés et sulfonylés s'opposent à l'introduction d'un second atome de Cl, malgré l'excès de chlorure de sulfuryle et la température élevée.

3° Les N-chlorosulfonyl-amides réagissent nettement avec l'ammoniac, les amines primaires et secondaires, en conduisant, par une réaction nouvelle, aux arylaminosulfonamides.

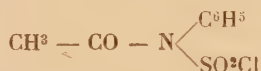
COMPOSÉS NOUVEAUX DÉCRITS DANS LE PRÉSENT TRAVAIL

1° *N-chlorosulfonyl-amides.*

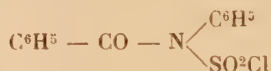
N-chlorosulfonyl-formanilide. P. F. : 80-81° :



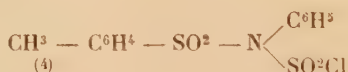
N-chlorosulfonyl-acétanilide. P. F. : 71° :



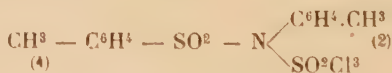
N-chlorosulfonyl-benzanilide. P. F. : 109,5-110° :

II. — *N-chlorosulfonyl-sulfonamides.*

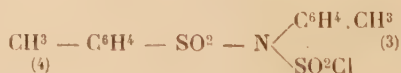
N-chlorosulfonyl-p-toluènesulfonanilide. P. F. : 138,5-139° :



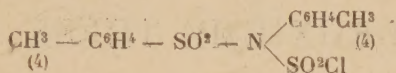
N-chlorosulfonyl-p-toluènesulfon-o-toluidide. P. F. : 107,5-108° :



N-chlorosulfonyl-p-toluènesulfon-m-toluidide. P. F. 125,5-126° :



N-chlorosulfonyl-p-toluènesulfon-p-toluidide. P. F. : 166,5-167°5 :



III. — Arylaminosulfonamides.

Phénylaminosulfonamide. P. F. : 108,5-109° :



*École Supérieure de Chimie de Mulhouse.
Laboratoire de Chimie Organique Spéciale.*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Rapports entre constitution et couleur.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 Novembre 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

